RARY

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

8. BAND, HEFT 4

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Franz Simon und *Rose Berymann*, Thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern. IV. Messung der thermischen Ausdehnung im Gebiet der Anomalie. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 5. 30) 255

Werner Kuhn und *E. Braun*, Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 30) 281

E. H. Riesenfeld und *E. Wassmuth*, Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30) . . . 314

Linus Pauling, Über die Kristallstruktur des Rubidiumazids. (Eingegangen am 28. 4. 30) 326

P. Günther und *P. Rosbaud*, Zu vorstehender Erwiderung von L. Pauling. (Eingegangen am 12. 5. 30) 329

Berichtigung 330

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung der Verfasser beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern[1]).

IV. Messung der thermischen Ausdehnung im Gebiet der Anomalie.

Von

Franz Simon und **Rose Bergmann.**

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 30.)

Messung der thermischen Ausdehnung einiger fester Körper im Bereich der thermischen Anomalie. Nachweis eines Quantensprungs beim Lithium. Anomales Verhalten der Eisenmetalle. Bei den Ammoniumsalzen macht sich die innere Umlagerung in der thermischen Ausdehnung bemerkbar.

1. Einleitung.

In einer Reihe von Arbeiten war gezeigt worden, dass die spezifischen Wärmen vieler fester Körper bei tiefen Temperaturen Anomalien aufweisen, die von der thermischen Erregung innerer Freiheitsgrade der Atome bzw. Moleküle herrühren. Dabei wurden zwei verschiedene Arten von Anomalien unterschieden. Bei der ersten verhielt sie sich so, als ob der Übergang des Atoms bzw. Moleküls von einem Quantenzustand zum anderen völlig ohne Einfluss auf die umliegenden Atome blieb. Dies wurde daran erkannt, dass die Anomalie einer Formel von SCHOTTKY[2]) folgte, die unter dieser Voraussetzung abgeleitet war. Die zweite Art Anomalie dagegen, die insbesondere bei den Ammoniumsalzen beobachtet wurde, hatte ein völlig anderes Aussehen. Sie lässt sich unter der Annahme deuten, dass die Grösse der Energiedifferenz zwischen den beiden Quantenzuständen eine Funktion der Konzentration der schon im höheren Quantenzustand befindlichen Atome ist, und zwar in dem Sinne, dass ein im höheren Quantenzustand befindliches Molekül den Nachbarmolekülen den Übergang ihrerseits erleichtert, und d. h. natürlich, dass eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den Molekülen bestehen muss.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die thermische Ausdehnung im Gebiet der Anomalien verhält. Bei der zweiten Gruppe

[1]) I. Mitteilung: F. SIMON, Ber. Berl. Akad. **33**, 477. 1926. II. Mitteilung: F. SIMON, CL. v. SIMSON und M. RUHEMANN, Z. physikal. Ch. **129**, 339. 1927. III. Mitteilung: G. HETTNER und F. SIMON, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 293. 1928.
[2]) W. SCHOTTKY, Physikal. Z. **23**, 448. 1922.

war vorauszusehen, dass durch die Anomalie auch die thermische Ausdehnung beeinflusst wird, während dies bei der ersten Gruppe nicht der Fall sein dürfte. Bei dieser müsste, soweit es sich um reguläre einatomig kristallisierende Körper handelt, der Ausdehnungskoeffizient nach der GRÜNEISENschen Formel proportional der wirklichen spezifischen Wärme gehen. Dadurch ist, wie schon in der I. Mitteilung hervorgehoben wurde, eine weitere Möglichkeit gegeben, die Trennung in wirkliche spezifische Wärme und überlagerte Anomalie unabhängig zu kontrollieren. Dies ist besonders bei den Fällen von Interesse, in denen, wie z. B. bei den Alkalimetallen, die Anomalie sich an einer derartigen Stelle über die DEBYE-Funktion überlagert, dass die entstehende Funktion wiederum einer DEBYE-Funktion sehr ähnlich sieht. Ferner wäre es möglich, bei komplizierteren Fällen, wie z. B. bei den Metallen der Eisengruppe, weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Wir haben daher bei einer Reihe von Substanzen die thermischen Ausdehnungen gemessen und uns dabei einer modifizierten HENNINGschen Quarzrohrmethode[1]) bedient. Dabei haben wir sie in zwei Richtungen verändert. Während nämlich bei den bisherigen Messungen immer die Längenänderungen zwischen relativ weit entfernt liegenden Temperaturpunkten bestimmt wurden — meist zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises, der sublimierenden Kohlensäure, der flüssigen Luft und in manchen Fällen des flüssigen Wasserstoffs — benötigten wir für unsere Versuche ein wesentlich engmaschigeres Netz von Beobachtungspunkten. Wir haben daher das ganze Temperaturgebiet kontinuierlich durchlaufen und dazu eine Einrichtung benutzt, wie sie ähnlich bei optischen Messungen kürzlich von HETTNER und SIMON (III) beschrieben wurde. Dann haben wir ferner versucht, eine Fehlerquelle der HENNINGschen Anordnung zu umgehen. Diese Anordnung kann man kurz so charakterisieren: In einem Quarzrohr steckt ein Probekörper aus dem zu untersuchenden Material, auf dem seinerseits ein Quarzstab angebracht ist, der bis an das Ende des Quarzrohres ragt. Bringt man nun den unteren Teil des Rohres mit dem Probekörper auf verschiedene Temperaturen, dann kann man durch Messung der Verschiebung des Stabes gegen das Rohr die Längenänderung des Versuchskörpers bestimmen.

Man vergleicht auf diese Weise also die Längenänderung des Versuchskörpers gegen die eines ebenso langen Stückes Quarzglas und

[1]) F. HENNING, Ann. Physik **22**, 631. 1907.

setzt dabei voraus, dass das obere Ende des Quarzrohres und der Quarzstab die gleichen Längenänderungen aufweisen. Dies ist nun in zwei Beziehungen bedenklich. Die erwähnten Stücke befinden sich nämlich in einem Temperaturgefälle. Da das Quarzrohr den Quarzstab umschliesst, so hat dadurch das Temperaturgefälle in beiden Fällen nicht die gleiche Form, was natürlich zu Fehlern Anlass gibt. Der zweite Punkt ist folgender: Das Quarzglas zeigt ein sehr anomales Verhalten des Ausdehnungskoeffizienten. Er durchläuft ein Minimum und wird bei tiefen Temperaturen sogar negativ, ferner, was das schlimmste ist, verschiedene Quarzglassorten verhalten sich verschieden. Da das Rohr und der Stab naturgemäss auf verschiedene Weise hergestellt sind, so ist hierdurch eine weitere Fehlerquelle gegeben. Im allgemeinen mögen diese Fehlerquellen nicht so wesentlich sein. Da es uns aber gerade darauf ankam, bei Temperaturen, bei denen das Quarzglas schon einen relativ starken negativen Ausdehnungskoeffizienten hat, die wahre thermische Ausdehnung zu bestimmen, mussten wir sie auf jeden Fall vermeiden und haben daher die Apparatur völlig symmetrisch bezüglich des Vergleichsquarzstabes und des Versuchskörpers ausgestaltet, wie dies im folgenden näher beschrieben ist.

2. Beschreibung der Apparatur.

Zwei Kupferrohre R (Fig. 1) von 40 cm Länge und 4 mm lichter Weite wurden aneinander gelötet und mittels Führungen f in ein 2 cm weites Kupferrohr K geschoben, das sich oben in ein Neusilberrohr N fortsetzte. In die beiden inneren Rohre R wurden ein Quarzstab A und ein Stab aus der zu untersuchenden Substanz B — beide 30 cm lang und mit einem Durchmesser von 3 mm — von unten eingesetzt und das Rohr mit einer Schraube verschlossen, so dass man die Stäbe leicht herausnehmen konnte. Auf die beiden Stäbe A und B wurden zwei gleiche Quarzstäbe C von 30 cm Länge und 3 mm Dicke gestellt, die am oberen Ende abgeschliffen waren und je eine Skala Sk erhielten. Um die Skalen beobachten zu können, wurde an das Neusilberrohr N ein Rohr D gelötet, in dem ein Ablesemikroskop befestigt wurde, und ein zweites (M) schräg darüber, indem sich die Beleuchtungslampe befand. Ungefähr 2 cm über der Höhe der Skalen auf den Quarzstäben wurden auf das Neusilberrohr zwei seitliche Ansatzrohre S angebracht, in denen sich die Führungen F für die Quarzstäbe befanden. Das Neusilberrohr N wurde oben ebenfalls durch eine Schraube verschlossen.

Die Führungen bestanden aus Stahlfedern F von 10 cm Länge, die am einen Ende zwei feine Spitzen G trugen, die an den Quarzstab von oben anstiessen. Das andere Ende war in einer Schraube befestigt. Die Federn konnten in der Schraube horizontal nach vorn

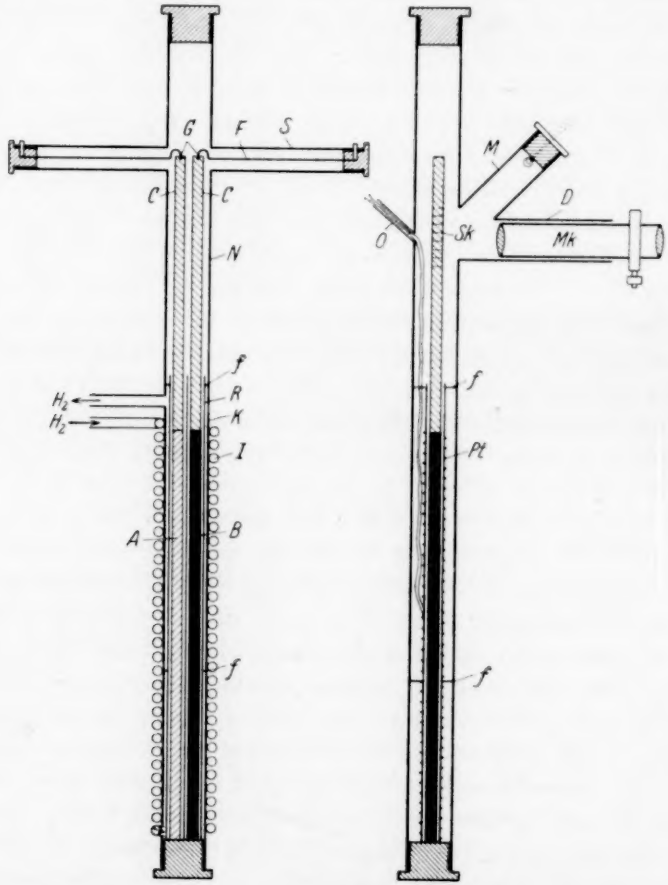

Fig. 1.

und hinten und durch die Schraube selbst nach rechts und links verschoben werden. Die beiden Quarzstäbe, auf die die Skalenstriche im Abstand von $^1/_2$ mm eingeritzt waren, konnten nun mit Hilfe der Führungen so gestellt werden, dass sich die beiden Skalen in einer Ebene befanden. Die Stäbe wurden oben mit Ausnahme der Skalen-

flächen, mit schwarzem Spirituslack bestrichen, um Reflexe zu vermeiden und die Striche deutlicher sichtbar zu machen.

Zur Ablesung diente ein Mikroskop *Mk* mit Okularschraubenmikrometer von Leiss, Steglitz, der auch die Skalen auf die Quarzstäbe mit dem Diamanten ritzte. Das Mikroskop wurde in ein genau passendes Neusilberrohr *D* geschoben, das etwa 10 cm lang war und senkrecht zu den Skalenebenen an das Neusilberrohr *N* gelötet war. Die Skalenstriche wurden zwischen zwei Spinnwebfäden eingestellt und die Verschiebung an einer Trommel abgelesen, die in 100 Teile geteilt war. Es waren zwei auswechselbare Objektive vorhanden. Das erste Objektiv I vergrösserte etwa 20- bis 25fach; bei ihm entsprach eine Umdrehung der Trommel $^1/_{10}$ mm. Es konnte also damit noch $^1/_{1000}$ mm abgelesen werden. Beim Objektiv II, das für die grossen Längenänderungen bei den Umlagerungen der Ammoniumsalze benutzt wurde, entsprach eine Umdrehung der Trommel 0·187 mm. Hier konnte bis etwa $^2/_{1000}$ mm abgelesen werden. Zur Beleuchtung der Skalen diente eine kleine niedervoltige Lampe, die in das Neusilberrohr *M* geschraubt wurde.

Um die Apparatur auf verschiedene Temperaturen zu bringen, wurde Wasserstoff, der durch flüssige Luft gekühlt war, mit variabler Geschwindigkeit durch die Apparatur geschickt. Dazu diente folgende Anordnung. Der Wasserstoff, der einer Bombe entnommen wurde, strömte durch eine Vorkühlspirale, die sich ständig in flüssiger Luft befand, und sodann durch die Spirale *I*, die 35 cm hoch um das Kupferrohr *K* gewickelt war, um dieses vorzukühlen. Unten ging das Kühlgas aus der Spirale weiter in das Rohr *K* der Apparatur, also an den beiden Stäben entlang. Um die tiefe Temperatur, die das Gas noch hatte, auszunutzen, wurde es dann in die Vorkühlspirale zurückgeleitet, die in ihrem oberen Teil als Gegenströmer ausgebildet war, und strömte dann erst ins Freie.

Das Verbindungsrohr zwischen der Vorkühlspirale und der Spirale *I* wurde mit einem evakuierbaren Rohr umgeben, um zu verhindern, dass der durchströmende kalte Wasserstoff Wärme von aussen aufnahm. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Ventil variiert und an einem Strömungsmesser abgelesen. Um festzustellen, ob in der Kupferspirale *I* ein Temperaturabfall vorhanden war, wurde an sie im Abstand von 30 cm, also der Länge des Versuchsstabes, je ein Konstantandraht angelötet, so dass ein Thermoelement Kupfer—Konstantan entstand. Die Temperaturdifferenz wurde mit

einem Millivoltmeter bestimmt. Die kleinen manchmal auftretenden Temperaturdifferenzen konnten durch Variieren der Strömungsgeschwindigkeit zum Verschwinden gebracht werden.

Zur Temperaturmessung diente ein Platinwiderstandsthermometer *Pt* (Fig. 1b). Es wurde um die beiden inneren Kupferrohre *R* 30 cm hoch gewickelt, von denen es durch mit Schellack getränktem Seidenpapier isoliert war. Es wurde „physikalisch reiner" Platindraht von Heraeus benutzt, der einen Durchmesser von 0·04 mm und einen Widerstand von 72 Ohm pro Meter hatte. Etwa 5 m wurden herumgewickelt, so dass das Thermometer einen Widerstand von ungefähr 400 Ohm bei Zimmertemperatur erhielt. Die Wicklung wurde so ausgeführt, dass Anfang und Ende des Thermometers in der Mitte lagen. Die Zuführungsdrähte zum Thermometer bestanden aus 0·32 mm dickem Konstantandraht, um Temperaturunabhängigkeit zu erreichen. An jedes Ende des Thermometers wurden zwei Zuführungsdrähte angelötet, die durch ein kleines Neusilberrohr *O* nach aussen geleitet wurden. Die Temperaturmessung geschah so, dass durch einen Vergleichswiderstand und durch das Thermometer gleichzeitig derselbe Strom geschickt wurde und die Spannung an den Enden beider Widerstände mit Hilfe eines Millivoltmeters verglichen wurde. Zur Eichung des Thermometers wurde dessen Widerstand in schmelzendem Eis bestimmt und bis $-193°$ C nach den Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt berechnet. Zur Kontrolle wurde der Widerstand in flüssigem Stickstoff und in flüssigem Wasserstoff gemessen und mit den für diese Temperaturen berechneten Werten verglichen, wobei sehr gute Übereinstimmung gefunden wurde.

3. Gang der Versuche.

Der Stab aus der zu untersuchenden Substanz *B* und der 30 cm lange Quarzstab *A* wurden von unten in die beiden inneren Kupferrohre *R* geschoben und die Apparatur unten zugeschraubt. Die beiden mit Skalen versehenen Quarzstäbe *C* wurden von oben hinaufgestellt und mit Hilfe der seitlichen Führungen *F* so gestellt, dass man sie beide zugleich mit dem Mikroskop gut sehen konnte. Dann wurde die Apparatur oben verschlossen. Die Differenz der beiden Skalen wurde sodann an zwei Teilstrichen abgelesen und die Zimmertemperatur gemessen. Darauf wurde die Apparatur in flüssige Luft gebracht und die Differenz derselben Striche abgelesen. Gleichzeitig strömte mit flüssiger Luft gekühlter Wasserstoff sehr langsam durch die

Apparatur, um leichteren Temperaturausgleich zu erzielen und zu vermeiden, dass sich Wasser hineinkondensierte. Dann wurde die flüssige Luft entfernt, schnell Asbestwatte um den unteren Teil der Apparatur herumgewickelt und ein leeres DEWAR-Gefäss, das mit flüssiger Luft vorgekühlt war, heruntergeschoben. Durch sehr schnelles Strömen des Wasserstoffs wurde erreicht, dass die Temperatur nur langsam zunahm und nach einiger Übung konnte sie leicht konstant gehalten werden.

Ging man bei der Messung von hohen zu niedrigeren Temperaturen über, so war der Verlauf des Versuchs im wesentlichen derselbe. Nur wurde dann viel mehr Kühlgas und flüssige Luft verbraucht. Die Differenz der beiden Skalenstriche wurde bei jeder Temperatur mehrere Male abgelesen und aus den einzelnen Ablesungen der Mittelwert genommen. Die einzelnen Ablesungen unterschieden sich durchschnittlich um $\pm {}^{1}/_{1000}$ mm, maximal um $\pm {}^{2}/_{1000}$ mm. Die Temperatur konnte bis auf ${}^{1}/_{2}{}^{\circ}$ C genau abgelesen werden. Ungefähr alle 6° bis 7° C wurden Ablesungen gemacht. Eine solche Messung bei verschiedenen Temperaturen zwischen flüssiger Luft und Zimmertemperatur nahm ungefähr 10 bis 11 Stunden in Anspruch.

4. Ergebnisse der Messungen.

Um die Längenänderung des untersuchten Stabes, die gegen Quarzglas gemessen wurde, absolut angeben zu können, musste die Längenänderung des 30 cm langen Quarzstabes berücksichtigt werden. Verwendet wurden die von SCHEEL und HEUSE[1]) angegebenen Werte, die für Quarzglas ein Minimum in der Ausdehnungskurve bei 189° abs. fanden.

Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzes ist zwar bei Zimmertemperatur sehr klein, aber gerade bei tiefen Temperaturen muss er berücksichtigt werden, da er hier sein Vorzeichen wechselt, z. B. nimmt bei 90° abs. die Länge eines 30 cm langen Quarzstabes ungefähr um 0·0002 mm ab bei 1° Temperaturerhöhung. Der Vergleich der Längenänderung mit Quarzglas bringt natürlich einige Unsicherheiten in die Messung, da man nicht weiss, ob sich die verwendete Quarzsorte tatsächlich wie die von SCHEEL und HEUSE verhält; aber unsere ganze Messanordnung macht diese Ungenauigkeit viel geringer als bei der HENNINGschen Apparatur.

[1]) SCHEEL und HEUSE, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **9**, 23. 1907.

In den folgenden Messungen bedeutet T die absolute Temperatur, l_{100} die Differenz der beiden Teilstriche auf 100 cm umgerechnet. Hierbei wurde die Ausdehnung des Quarzstabes bereits berücksichtigt.

Lithium.

Das Lithium wurde in Form von Würfeln von Kahlbaum bezogen. Es wurde gewalzt, bis man lange Fäden von 3 mm Durchmesser erhielt. Während der Bearbeitung wurde es mit Petroläther übergossen, um eine zu starke Oxydation an der Luft zu verhindern. Sobald das Lithium die gewünschte Dicke hatte, wurden Stäbe von 30 cm Länge geschnitten und diese in Petroläther aufbewahrt. Kurz vor dem Versuch wurde der Lithiumstab in die Apparatur gesetzt, diese schnell verschraubt und in flüssige Luft getaucht, um das Lithium weniger reaktionsfähig zu machen. Erst dann wurden die beiden oberen

Tabelle 1.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
89·4	$6·881_5$	178·5	$4·389_7$
98·0	6·721	185·6	$4·170_2$
102·3	$6·615_8$	187·5	$4·047_2$
109·0	6·489	190·0	3·951
116·0	$6·319_8$	192·2	3·831
122·3	$6·167_2$	193·2	$3·808_5$
125·5	$6·106_8$	198·3	$3·642_2$
127·5	6·046	200·2	$3·565_3$
128·9	$5·958_5$	202·1	$3·486_4$
132·3	$5·914_6$	204·8	$3·359_6$
133·1	5·838	213·3	$3·021_5$
134·6	$5·827_8$	216·0	$2·912_9$
138·5	$5·703_5$	218·8	$2·773_4$
142·5	$5·596_2$	226·5	$2·472_5$
146·2	$5·465_5$	229·5	2·353
150·0	$5·338_4$	233·0	$2·230_8$
154·3	$5·207_5$	240·0	$1·900_2$
158·0	$5·100_8$	248·3	1·540
162·5	$4·930_8$	255·1	$1·230_2$
164·0	$4·886_5$	260·0	$1·015_7$
167·4	$4·736_8$	267·2	$0·686_2$
173·5	4·543	273·5	$0·438_8$

Quarzstäbe aufgesetzt und die Apparatur zum Versuch fertig gemacht. Nach Beendigung eines Versuchs wurde der Lithiumstab sofort wieder herausgenommen und in Petroläther gelegt. Dadurch wurde erreicht, dass sich das Lithium nur sehr wenig an der Oberfläche oxydierte. Die Messungen wurden nur bis 0° C ausgeführt, da das Lithium dann zu weich wird und von dem Quarzstab so stark gedrückt wird, dass man nicht mehr die richtige Längenänderung erhält.

Silicium.

Die verwendeten Siliciumstäbe wurden von der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung durch Herrn Dr. KOREF freundlichst zur Verfügung gestellt. Es waren gesinterte Vierkantstäbe von 3·5 mm Kantenlänge und 15 cm Länge. Durch Abschleifen der Kanten erhielten die Stäbe die benötigte Dicke. Die Stäbe erwiesen sich beim Schleifen als sehr brüchig und ungleichmässig hart.

Tabelle 2.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
85·5	$0{\cdot}400_5$	157·1	0·450	221·5	$0{\cdot}580_3$
94·0	$0{\cdot}408_1$	165·3	$0{\cdot}468_7$	229·0	0·607
102·5	$0{\cdot}416_5$	174·5	0·473	240·5	$0{\cdot}631_8$
113·5	$0{\cdot}422_2$	181·0	$0{\cdot}483_5$	257·5	0·672
121·3	$0{\cdot}425_5$	192·3	0·515	265·5	$0{\cdot}699_5$
136·2	$0{\cdot}437_7$	200·1	$0{\cdot}538_7$		
146·0	$0{\cdot}444_7$	212·0	$0{\cdot}561_6$		

Die Messungen mit Silicium waren nicht reproduzierbar. Denn bei Untersuchungen an später gelieferten Siliciumstäben, die offenbar nach einer etwas anderen Methode hergestellt waren, erhielten wir Längenänderungen, die ähnlich wie die bei Quarzglas verliefen, so dass man also hier negative Ausdehnungskoeffizienten erhielt. Jedoch wurde die Längenänderung bei jedem Abkühlen, also bei jeder Messung, geringer, so dass sich schliesslich wieder eine positive Ausdehnung ergab.

Eisen.

Es wurde vakuumgeschmolzenes Heraeus-Elektrolyteisen in 3 mm dicken Stäben verwendet.

Tabelle 3.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
90·0	$3{\cdot}045_5$	161·2	$2{\cdot}583_1$	232·3	$1{\cdot}850_5$
93·0	$3{\cdot}042_5$	165·3	$2{\cdot}550_4$	241·4	$1{\cdot}740_3$
96·8	$3{\cdot}032_5$	170·3	$2{\cdot}500_4$	248·2	1·642
101·8	$3{\cdot}017_2$	173·0	2·467	256·0	$1{\cdot}566_5$
108·1	$2{\cdot}984_5$	176·0	$2{\cdot}455_8$	260·1	$1{\cdot}507_4$
112·3	$2{\cdot}962_5$	181·1	$2{\cdot}402_5$	271·1	$1{\cdot}346_5$
120·7	$2{\cdot}905_8$	187·2	$2{\cdot}318_3$	281·2	1·182
125·5	$2{\cdot}871_8$	192·5	2·279	290·5	1·023
134·0	2·819	198·3	$2{\cdot}212_2$	301·3	0·859
140·2	2·773	200·1	$2{\cdot}189_2$	305·0	0·804
143·5	2·740	205·5	$2{\cdot}142_7$	310·5	0·709
149·3	$2{\cdot}701_7$	208·0	$2{\cdot}124_9$	317·0	0·613
154·0	$2{\cdot}644_6$	215·0	$2{\cdot}030_8$	326·1	0·430
158·1	$2{\cdot}616_8$	223·4	1·943		

Stahl.

Es wurde Gussstahlfederdraht mit 1·1% Kohlenstoff verwendet.

Tabelle 4.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm	T	l_{100}
90·0	$4·851_8$	152·2	4·519	227·7	$3·826_7$
92·5	$4·844_5$	158·0	$4·461_8$	235·0	$3·739_2$
100·2	$4·822_7$	169·2	$4·356_7$	242·2	$3·669_5$
107·0	4·798	179·3	$4·276_6$	250·0	$3·595_5$
110·8	4·782	187·5	4·211	259·1	$3·490_5$
116·3	$4·763_7$	195·0	$4·135_1$	266·5	3·391
123·8	$4·721_5$	201·5	$4·074_4$	272·3	3·331
133·5	4·662	209·3	3·985	280·5	3·210
145·0	$4·579_6$	219·7	$3·906_4$	286·0	3·166

Nickel.

Die 3 mm dicken Nickelstäbe wurden von Dr. Geitners Argentanfabrik bezogen und enthielten nach ihrer Angabe höchstens 0·7% Verunreinigungen.

Tabelle 5.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm	T	l_{100}
90·0	5·951	161·5	5·360	233·5	$4·538_8$
98·1	5·927	169·6	$5·265_5$	240·2	$4·457_2$
105·0	5·896	175·0	5·195	247·0	$4·371_8$
106·7	$5·868_5$	180·5	$5·137_6$	252·3	$4·330_8$
115·2	$5·824_2$	190·5	$5·014_2$	258·5	$4·242_3$
120·6	$5·775_8$	199·5	$4·934_3$	266·1	$4·120_8$
132·2	$5·671_5$	208·6	4·825	274·2	$4·013_2$
139·1	5·595	216·0	$4·738_9$	280·0	3·920
145·3	$5·543_6$	223·2	4·650	285·1	3·853
152·2	5·466	231·5	$4·578_5$	290·5	3·793

Kupfer.

Es wurde Elektrolytkupfer von Kahlbaum in 3 mm dicken Stäben verwendet.

Tabelle 6.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm	T	l_{100}
89·5	4·033	151·3	$3·433_5$	224·5	$2·255$
92·5	$4·007_6$	157·0	$3·354_8$	231·5	$2·152_5$
94·5	$3·994_8$	164·5	$3·236_5$	240·3	$2·032_2$
103·0	3·955	172·5	3·154	248·0	1·874
108·2	$3·911_5$	178·5	$3·073_7$	256·0	$1·694_5$
114·0	$3·887_6$	186·5	$2·945_2$	264·5	1·610
120·5	$3·821_5$	194·2	2·831	272·1	$1·461_8$
126·5	$3·755_4$	202·0	2·666	280·2	$1·292_5$
133·2	3·688	209·5	2·536	287·5	$1·163_5$
140·0	3·627	217·3	2·390		
147·1	3·503	219·1	$2·378_4$		

Ammoniumchlorid.

Ammoniumchlorid wurde in vier verschiedenen Herstellungsarten untersucht. Grosse Schwierigkeiten bereitete anfangs die Herstellung der 3 mm dicken Stäbchen.

1. Wir verwendeten für die ersten Versuche den Salmiak, den man beim Löten benutzt, und schnitten aus ihm in Richtung der Faser mehrere dünne Stäbchen von etwa 4 cm Länge aus, die übereinandergestellt wurden.

Tabelle 7. Salmiak mit Vorzugsrichtung; parallel zur Faserrichtung. Messung 35.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
204·2	10·537	245·0	6·500
211·1	10·250	246·3	6·317
217·5	9·975	248·7	5·973
224·0	9·550	256·0	5·563
229·5	9·030	261·5	5·330
232·7	8·497	268·2	4·958
235·5	8·458	275·3	4·620
240·7	7·883	279·0	4·382
243·5	7·183	284·5	4·213

2. Die Längenänderung dieses Salmiaks wurde noch einmal, und zwar senkrecht zur Faserrichtung bestimmt. Diese Stäbchen wurden vorsichtig so ausgesägt, dass sie gleich die richtige Dicke hatten; eine Bearbeitung war unmöglich, da sie sehr brüchig waren.

Tabelle 8. Salmiak mit Vorzugsrichtung; senkrecht zur Faserrichtung. Messung 45.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
203·5	10·250	242·5	7·017
208·5	10·020	245·0	6·667
213·8	9·700	248·7	5·903
220·5	9·317	252·3	5·750
225·5	9·023	255·5	5·550
229·0	8·750	259·2	5·313
232·5	8·457	263·5	5·200
235·3	8·270	269·0	5·033
239·5	7·917	273·5	4·707

3. Um Stäbchen ohne Vorzugsrichtung zu erhalten, wurde eine wässerige Lösung von Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale vor-

sichtig bis zur Trockne eingedampft, bis der Rückstand eine ziemlich feste Masse bildete. Das zurückbleibende Ammoniumchlorid wurde aus der Schale herausgelöst und daraus die Stäbchen mit einem Messer geschnitten.

Tabelle 9. Salmiak ohne Vorzugsrichtung; eingedampft. Messung 36.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
200·2	11·030	238·8	8·900
201·5	10·987	240·8	8·197
202·0	10·957	244·5	6·417
204·5	10·877	245·5	6·183
211·3	10·647	247·5	6·005
217·0	10·397	250·5	5·806
224·1	10·078	256·5	5·452
229·5	9·780	262·5	5·173
231·0	9·750	268·5	4·903
236·5	9·173	274·5	4·627

4. Als weitere Probe eines Ammoniumchlorids ohne Vorzugsrichtung nahmen wir gepresste Salmiaktabletten von 3 mm Dicke und 4 cm Länge und Breite, die uns die Firma Kahlbaum freundlichst zur Verfügung stellte. Aus diesen wurden die notwendigen Stäbchen geschnitten.

Tabelle 10. Salmiak, Kahlbaum, gepresst; ohne Vorzugsrichtung. Messung 47.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
200·2	11·013	241·5	8·287
203·5	10·870	243·5	6·893
207·1	10·810	246·5	6·143
212·0	10·603	247·5	6·063
215·3	10·530	250·0	5·850
219·5	10·267	252·5	5·740
225·5	10·003	258·5	5·413
231·2	9·727	263·0	5·220
234·0	9·470	267·7	4·997
237·3	9·207	272·5	4·837
239·1	9·930	277·0	4·697
240·0	8·640	284·5	4·453

Ammoniumbromid.

Aus Ammoniumbromid wurden Stäbchen durch Eindampfen des Salzes hergestellt.

Tabelle 11.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
197·2	1·184	241·2	2·730
203·5	1·748	243·4	2·623
210·5	1·634	246·0	2·491
217·5	1·703	247·3	2·345
224·0	1·887	247·5	2·440
229·3	2·176	253·5	2·073
231·1	2·395	254·5	2·034
231·5	2·360	260·2	1·785
233·5	2·630	265·5	1·464
235·2	2·889	268·3	1·347
236·5	2·836	272·5	1·066
238·3	2·805		

Ammoniumphosphat.

Die Stäbchen aus Ammoniumphosphat wurden aus gepressten Tabletten von Kahlbaum geschnitten.

Tabelle 12.

T	l_{100} in mm	T	l_{100} in mm
150·0	4·852	182·3	4·230
154·5	4·753	187·2	4·240
161·2	4·853	187·5	4·229
164·1	4·610	191·5	4·179
167·5	4·556	195·4	4·110
172·3	4·482	196·0	4·097
177·5	4·419		

5. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Für einatomige regulär kristallisierende Körper soll nach der GRÜNEISENschen Formel der Ausdehnungskoeffizient dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigen, wie die spezifische Wärme, d. h., dass der Quotient der Energieänderung durch die Längenänderung zwischen zwei beliebigen Temperaturen immer konstant bleibt. Bei höheren Temperaturen sind noch einige kleine Korrektionen anzubringen, die auf unabhängige Weise nicht sehr sicher angegeben werden können, so dass den Werten für die tieferen Temperaturen die höhere Bedeutung beizumessen ist. Will man aus den Längenänderungen die charakteristische Temperatur (Θ) einer Substanz ableiten, dann berechnet man aus einer DEBYE-Funktion die zu einem bestimmten Temperaturintervall gehörende Energiedifferenz und stellt durch Variation der charakteristischen Temperatur fest, für welches Θ der

Quotient aus der Energieänderung und der Längenänderung für den ganzen untersuchten Temperaturbereich die beste Konstanz aufweist.

Lithium. Für das Lithium erwies sich als beste Näherung $\Theta = 510$. In der Tabelle 13 sind die sich ergebenden Quotienten $\frac{\Delta E}{\Delta l}$ angegeben.

Tabelle 13.

ΔT	$\frac{\Delta E}{\Delta l}$
90—120	10·7
120—150	11·1
150—180	11·2
180—210	11·1
210—240	11·3
240—270	10·9

Aus ihrer Konstanz ersieht man, dass die GRÜNEISENsche Formel auf das Lithium anwendbar ist. In der Tabelle 14 sind die beobachteten wie auch die mit $\Theta = 510$ berechneten Koeffizienten der thermischen Ausdehnung angegeben.

Tabelle 14.

T	$\alpha \cdot 10^6$ beob.	$\alpha \cdot 10^6$ ber.	T	$\alpha \cdot 10^6$ beob.	$\alpha \cdot 10^6$ ber.
95	$17{\cdot}0_2$	17·1	195	$39{\cdot}1_2$	$39{\cdot}1_5$
105	$20{\cdot}0$	$20{\cdot}0_5$	205	$40{\cdot}3$	$40{\cdot}2_8$
115	$23{\cdot}0$	$23{\cdot}0$	215	$41{\cdot}4$	$41{\cdot}3_5$
125	$25{\cdot}9$	$25{\cdot}9_5$	225	$42{\cdot}3_4$	$42{\cdot}3$
135	$28{\cdot}5$	$28{\cdot}4_5$	235	$43{\cdot}2$	$43{\cdot}2_4$
145	$30{\cdot}6_5$	$30{\cdot}6$	245	$44{\cdot}0$	$44{\cdot}0_5$
155	$32{\cdot}7$	$32{\cdot}7$	255	$44{\cdot}6_0$	$44{\cdot}7$
165	$34{\cdot}6$	$34{\cdot}7$	265	$45{\cdot}3$	$45{\cdot}4$
175	$36{\cdot}3$	$36{\cdot}3_5$	270	$45{\cdot}7$	$45{\cdot}7$
185	$37{\cdot}7$	$37{\cdot}7_5$			

Vor kurzem wurde nun die spezifische Wärme des Lithiums von RUHEMANN[1]) gemessen. Wie man aus Fig. 2 ersieht, stimmen diese mit den aus $\Theta = 510$ berechneten spezifischen Wärmen gar nicht überein. Die Differenz von beiden Kurven lässt sich aber gut durch eine Umlagerungsfunktion wiedergeben. Hieraus ergibt sich also, dass die Existenz einer inneren Umlagerung, die einer SCHOTTKYschen Funktion folgt, auf die thermische Ausdehnung keinen Einfluss hat, wie wir es in der Einleitung schon als wahrscheinlich erwähnt haben. Ferner ist die Tatsache, dass beim Lithium eine innere Umlagerung

[1]) Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

vorhanden ist, eine weitere Stütze unserer Analyse der spezifischen Wärmekurven des Natriums und Kaliums, bei denen infolge der ungünstigen Lage der Umlagerungsfunktionen eine sichere Trennung

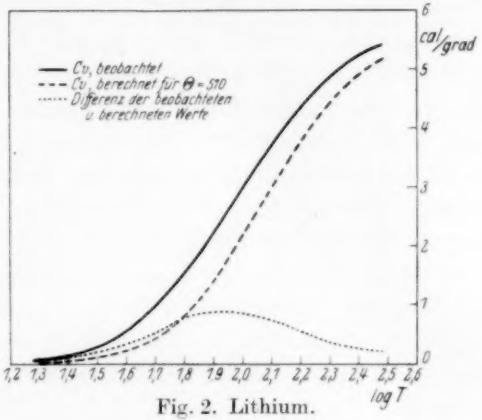

Fig. 2. Lithium.

der beiden Bestandteile sehr erschwert war. Eine Messung der thermischen Ausdehnung auch des Kaliums und Natriums wäre natürlich ausserdem sehr wünschenswert, sie ist jedoch wegen der grossen chemischen Aktivität nicht ganz leicht.

Silicium (Fig. 3a und 3b). Als zweite Substanz wurde das Silicium untersucht, das eine Umlagerung aufweist, die man bequem von der spezifischen Wärmekurve abtrennen kann (I). Unsere Messungen der thermischen Ausdeh-

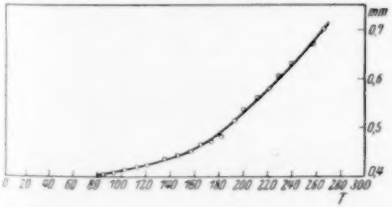

Fig. 3a. Silicium, Längenänderung.

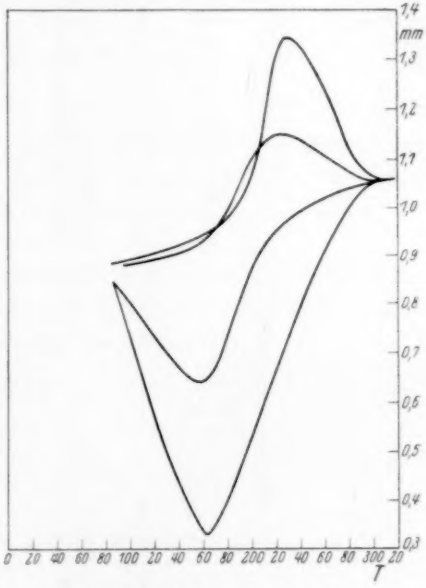

Fig. 3b. Silicium, Längenänderung anderer Proben.

nung konnten aber nicht in diesem Sinne benutzt werden, da sich verschiedene Proben völlig verschieden verhielten, insbesondere zeigen einige Proben bei tieferen Temperaturen einen negativen Ausdehnungskoeffizienten. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Messungen von VALENTINER und WALLOT[1]), jedoch liegt bei unseren Proben das Minimum an einer anderen Stelle, wie überhaupt die Vorbehandlung von ausschlaggebender Bedeutung zu sein scheint.

Eisen. Das Eisen wurde untersucht, da auch bei ihm die auf verschiedene Weise ermittelten charakteristischen Temperaturen nicht in Übereinstimmung waren. Wie unsere Messungen zeigen, verhält sich die thermische Ausdehnung völlig anomal (siehe Tabelle 15 und Fig. 4). Die thermische Ausdehnung bleibt im Gebiet von 180° bis 240° abs. nahezu konstant. Beim Eisen müssen also ganz komplizierte Verhältnisse vorliegen, die möglicherweise mit seinem magnetischen Verhalten in Zusammenhang stehen. Darüber sind weitere Untersuchungen im Gange.

Tabelle 15.

T	$\alpha \cdot 10^6$	T	$\alpha \cdot 10^6$
95	3·0	215	10·6
105	4·4	225	10·6
115	5·5	235	10·6
125	6·6	245	12·2
135	7·4	255	$13·7_9$
145	8·2	265	14·7
155	$8·9_5$	275	15·2
165	9·5	285	$15·5_5$
175	10·0	295	$15·9_5$
185	10·4	305	16·3
195	10·6	315	16·5
205	10·7	325	16·7

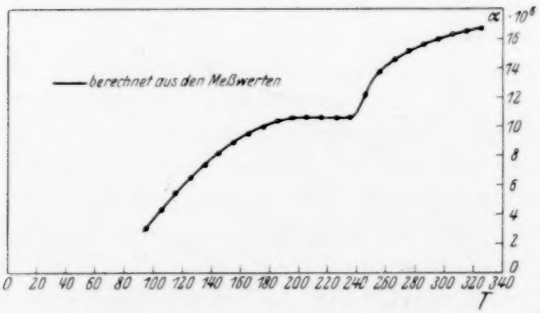

Fig. 4. Eisen, Ausdehnungskoeffizient.

[1]) S. VALENTINER und WALLOT, Ann. Physik **46**, 837. 1915.

Ein Vergleich des mittleren Ausdehnungskoeffizienten von 0° bis −190° C mit den Messungen von EBERT zeigt Übereinstimmung bis auf 2%.

Tabelle 16.

T	$\alpha \cdot 10^6$	T	$\alpha \cdot 10^6$
95	2·9	195	9·6
105	3·9	205	9·6
115	5·0	215	9·5
125	5·9	225	9·6
135	6·8	235	10·1
145	7·7	245	$11{\cdot}0_5$
155	8·5	255	12·0
165	9·1	265	$12{\cdot}4_5$
175	9·5	275	$12{\cdot}6_5$
185	9·6		

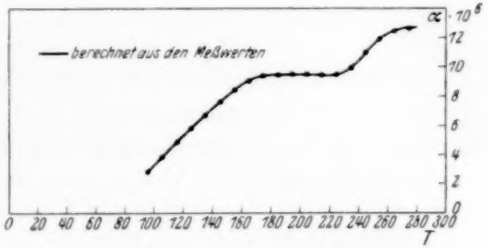

Fig. 5. Stahl, Ausdehnungskoeffizient.

Stahl (Fig. 5). In der Tabelle 16 sind die Ausdehnungskoeffizienten für einen 1·1% igen Kohlenstoffstahl angegeben. Auch hier finden wir ein ganz ähnliches Verhalten. Die Lage der Stelle mit annähernd konstantem Ausdehnungskoeffizienten ist um etwa 10° zu tieferen Temperaturen verschoben.

Nickel (Fig. 6). Tabelle 17 gibt die Ausdehnungskoeffizienten des Nickels. Auch hier findet man wieder dasselbe Verhalten. Der

Tabelle 17.

T	$\alpha \cdot 10^6$	T	$\alpha \cdot 10^6$
95	4·7	195	11·6
105	6·0	205	11·5
115	7·4	215	11·5
125	8·5	225	11·5
135	9·5	235	11·7
145	10·4	245	$12{\cdot}2_5$
155	11·1	255	12·9
165	11·4	265	13·8
175	11·5	275	$14{\cdot}4_5$
185	11·6	285	14·8

mittlere Ausdehnungskoeffizient, den HENNING zwischen $-191°$ und $+16°$ C gemessen hat, ist ungefähr 3% kleiner. Derartige kleine Unterschiede können durch die Verschiedenheit des Materials leicht bedingt sein.

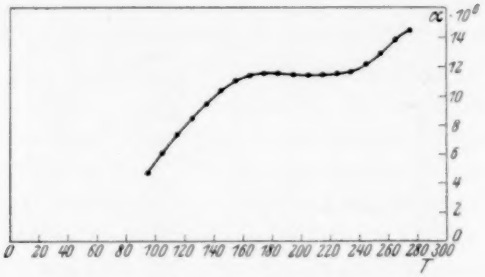

Fig. 6. Nichel, Ausdehnungskoeffizient.

Man sieht an den drei vorstehenden Fällen, wie wesentlich es ist, das ganze Gebiet kontinuierlich durchzumessen, da derartige Anomalien bei der bisherigen Methode der Messung der Längenänderung zwischen weit auseinanderliegenden Temperaturpunkten natürlich nicht zutage treten.

Kupfer. Auch beim Kupfer ergab die Messung ein überraschendes Resultat. Zwar stimmen die mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen $-191°$ und $+16°$ C mit den Messungen von HENNING bis auf

Tabelle 18.

T	$\alpha \cdot 10^6$ beob.	$\alpha \cdot 10^6$ für $\Theta = 325$	$\alpha \cdot 10^6$ für $\Theta = 525$
95	5·1	$11{\cdot}0_6$	$6{\cdot}6_3$
105	7·0	$12{\cdot}4_3$	$7{\cdot}8_6$
115	8·9	$13{\cdot}2_5$	$9{\cdot}0_2$
125	10·6	$13{\cdot}9_6$	10·1
135	12·0	$14{\cdot}5_9$	$11{\cdot}0_9$
145	13·2	15·1	$11{\cdot}9_8$
155	14·2	$15{\cdot}5_2$	$12{\cdot}7_6$
165	15·0	$15{\cdot}8_7$	$13{\cdot}4_9$
175	15·6	16·2	$14{\cdot}1_3$
185	16·1	$16{\cdot}4_8$	14·7
195	16·4	$16{\cdot}7_5$	$15{\cdot}2_2$
205	$16{\cdot}6_5$	$16{\cdot}9_6$	15·7
215	$17{\cdot}0_5$	$17{\cdot}1_2$	$16{\cdot}1_2$
225	$17{\cdot}2_7$	17·3	16·5
235	$17{\cdot}4_6$	$17{\cdot}4_4$	$16{\cdot}8_6$
245	$17{\cdot}6_3$	$17{\cdot}5_8$	$17{\cdot}1_5$
255	$17{\cdot}7_3$	$17{\cdot}6_6$	$17{\cdot}4_1$
265	17·8	$17{\cdot}7_8$	$17{\cdot}6_3$
275	$17{\cdot}8_5$	17·9	17·9

$7^0/_{00}$ überein; es gelingt aber nicht, die Ausdehnungskoeffizienten nach der GRÜNEISENschen Formel mit einem Θ von 325, wie es aus den bekannten spezifischen Wärmen folgt, darzustellen. Auch andere Werte der charakteristischen Temperatur führen nicht zum Ziel, wie man aus Fig. 7 und Tabelle 18 ersehen kann, in der auch die mit $\Theta = 525$ berechneten Werte eingezeichnet sind, die noch die relativ beste Übereinstimmung zeigen. Zur weiteren Klärung dieser Frage werden wir die Messungen bis zu noch tieferen Temperaturen ausdehnen.

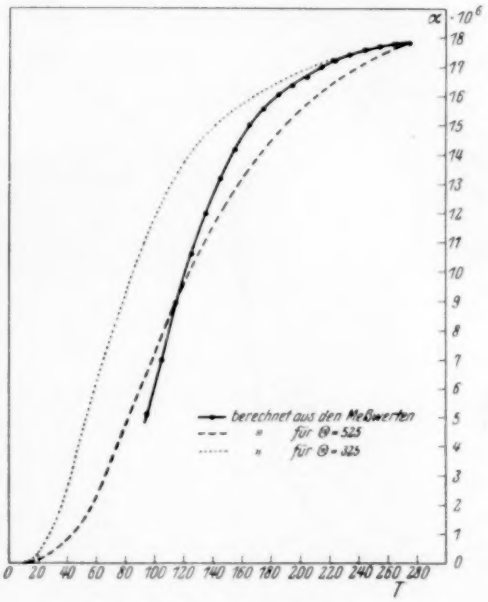

Fig. 7. Kupfer, Ausdehnungskoeffizient.

Ammoniumsalze. Bei den Ammoniumsalzen liegt, wie schon in der Einleitung erwähnt, eine Anomalie anderer Art vor, die sich deuten lässt, wenn man annimmt, dass eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den Molekülen besteht. Infolgedessen war auch eine Beeinflussung der thermischen Ausdehnung im Bereich der Anomalie vorauszusehen. SIMON und v. SIMSON[1]) hatten nach negativ verlaufenen Versuchen von EWALD im Dilatometer einen Effekt gefunden. Immerhin ist die Genauigkeit der Methode infolge der grossen

[1]) SIMON und v. SIMSON, Naturw. 38, 880. 1926.

thermischen Ausdehnung der in diesem Temperaturgebiet verwendbaren Sperrflüssigkeiten gering und sie konnten nur angeben, dass Volumenänderungen auftreten, ferner, dass sie nicht grösser als ungefähr 1% sind. Mit unserer Versuchsapparatur liessen sich die Effekte jetzt leicht und genau messen.

Da bei allen Ammoniumsalzen nach den bisherigen Messungen (II, III, dort auch die frühere Literatur) die Anomalie im Gebiet zwischen $-30°$ und $-50°$ C liegt, begannen wir im allgemeinen erst bei der Temperatur der festen Kohlensäure.

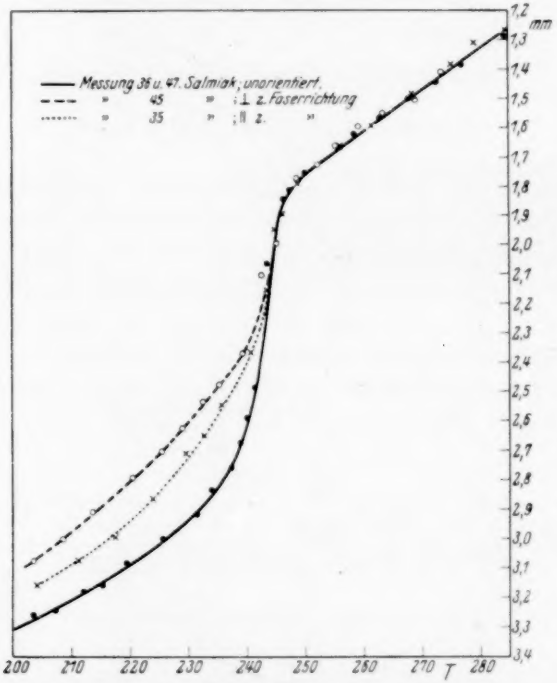

Fig. 8. Ammoniumchlorid, Längenänderung.

Ammoniumchlorid. Aus der Fig. 8 ersieht man, dass die Ausdehnung eine Anomalie zwischen 230° und 250° abs. zeigt, und zwar nimmt die Länge des Stabes in diesem Gebiet ausserordentlich stark zu ($3‰$). Die Längenänderung ist für die verschiedenen Salmiakarten von 245° abs. an aufwärts die gleiche. Für die aus dem Salmiak parallel zur Faserrichtung hergestellten Stäbchen ergaben sich folgende Ausdehnungskoeffizienten. (Siehe auch Fig. 9.)

Tabelle 19. Salmiak parallel zur Faserrichtung.

T	$\alpha \cdot 10^5$	T	$\alpha \cdot 10^5$
207·5	3·8	243	58·2
210	4·2	245	23·7
215	5·2	247·5	7·5
220	6·4	250	6·3
225	$7{\cdot}4_3$	255	5·2
230	8·3	260	4·7
235	9·6	265	$4{\cdot}6_5$
237·5	10·7	270	4·7
240	$16{\cdot}8_3$	275	$4{\cdot}8_3$
241	35·0		

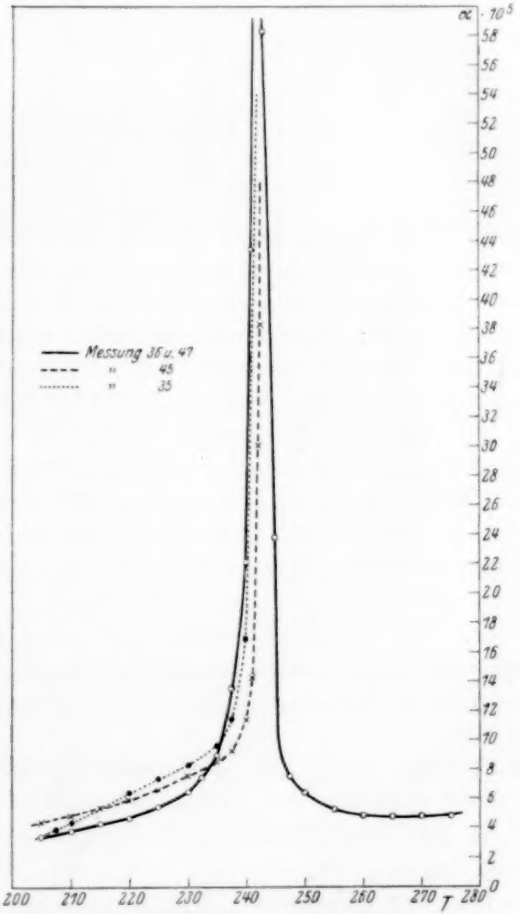

Fig. 9. Ammoniumchlorid, Ausdehnungskoeffizient.

Aus Röntgenaufnahmen, die nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren gemacht wurden, ergab sich vorläufig, dass das Ammoniumchlorid, das durch Sublimation hergestellt wird, eine Vorzugsrichtung besitzt. Daher wurde die thermische Ausdehnung desselben Salmiaks senkrecht zur Faserrichtung gemessen. Hierfür ergaben sich folgende Ausdehnungskoeffizienten. (Siehe auch Fig. 9.)

Tabelle 20. Salmiak senkrecht zur Faserrichtung.

T	$\alpha \cdot 10^5$	T	$\alpha \cdot 10^5$
205	4·3	242	30·0
210	4·7	242·5	38·3
215	5·2	245	23·7
220	$5·7_7$	247·5	7·5
225	$6·5_3$	250	6·3
230	$7·5_3$	255	5·2
235	$8·4_7$	260	4·7
237·5	$9·2_7$	265	$4·6_5$
240	11·3	270	4·7
241	$14·1_7$	275	$4·8_3$

Der anomale Effekt ist also hier kleiner als beim Salmiak parallel zur Faserrichtung. Da man bisher annahm, dass das Ammoniumchlorid bei Zimmertemperatur ein kubisches Gitter besitzt, so hätte der Anomalieeffekt in der Ausdehnung bei beiden Salmiakarten der gleiche sein müssen. Da dies nicht der Fall war, kann man daraus schliessen, dass das Ammoniumchlorid ein kubisches Gitter nur oberhalb oder nur unterhalb der Temperatur, bei der die Anomalie auftritt (−30·5° C), besitzt. Bei dieser Temperatur geht das kubische in ein pseudokubisches Gitter über, und zwar ändert sich die Länge der einen Achse um etwa $^1/_2\,^0/_{00}$ mehr als die der anderen. Ob die Modifikation unterhalb oder oberhalb des Umwandlungsprodukts die rein kubische ist, lässt sich aus unseren Messungen noch nicht entnehmen. Fräulein Dr. v. SIMSON ist zur Zeit mit röntgenographischen Messungen zu dieser Frage beschäftigt, ferner sind Längenänderungsmessungen an Einkristallen nach einer verfeinerten Methode im Gange.

Wie Fig. 11 zeigt, liegen die Werte des Salmiaks ohne Vorzugsrichtung nicht zwischen den beiden obigen Messungen. Auch darüber sollen die im Gang befindlichen Messungen an Einkristallen Aufklärung schaffen.

Die Anomalie der spezifischen Wärme erreicht nach SIMON, v. SIMSON und RUHEMANN ihr Maximum bei −30·4° C. Für den Aus-

dehnungskoeffizienten liegt das Maximum bei $-30{\cdot}5°$ C, also praktisch bei derselben Temperatur.

Ammoniumbromid. Beim Ammoniumbromid war die Längenänderung im gleichen Gebiet wie die spezifische Wärme anomal, jedoch im Gegensatz zum Ammoniumchlorid war der Effekt hier negativ. Das Salz zog sich von etwa 210° abs. bis 230° abs. zusammen und dehnte sich dann wieder aus (Fig. 10 und 11).

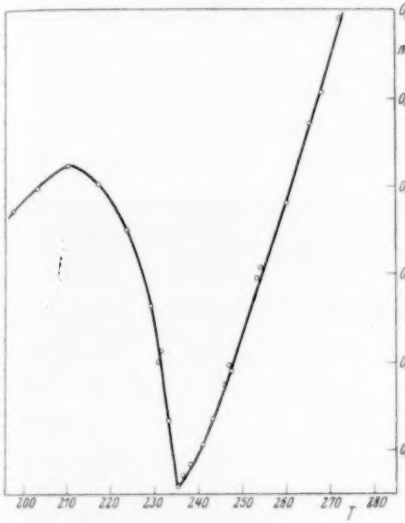

Fig. 10. Ammoniumbromid, Längenänderung.

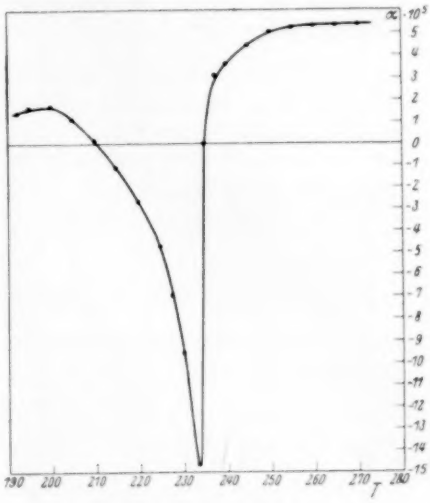

Fig. 11. Ammoniumbromid, Ausdehnungskoeffizient.

Es ergaben sich folgende Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle 21.

T	$\alpha \cdot 10^5$	T	$\alpha \cdot 10^5$
192·5	$+1{\cdot}4_5$	233·5	−14·7
195	$+1{\cdot}6_3$	235	0
200	$+1{\cdot}7_9$	237·5	+ 3·1
205	+ 1·1	240	+ 3·6
210	+ 0·1	245	$+4{\cdot}4_5$
215	$-1{\cdot}1_5$	250	$+5{\cdot}0_5$
220	− 2·7	255	+ 5·3
225	− 4·7	260	+ 5·3
227·5	− 7·0	265	+ 5·3
230	$-9{\cdot}5_5$	267·5	$+5{\cdot}3_5$

Der Ausdehnungskoeffizient nimmt also von 210·5° abs. an negative Werte an, erreicht bei 234° abs. sein Minimum — dort hat die spezifische Wärme ihr Maximum — und wird von 235° abs. an wieder positiv.

Ammoniumjodid. Auch Ammoniumjodid wurde durch Eindampfen in Stäbchenform hergestellt. Jedoch ergab sich bei der Messung, dass die Stäbchen bei ungefähr −15° C teilweise zerfielen, da hier das Ammoniumjodid, wie BRIDGMAN[1]) zeigte, einen normalen Umwandlungspunkt besitzt, und so eine reproduzierbare Messung vollkommen unmöglich war.

Ammoniumphosphat. Beim Ammoniumphosphat ist die spezifische Wärme noch nicht gemessen. Hier ergab sich eine negative Längenänderung wie beim Ammoniumbromid, sie war jedoch viel

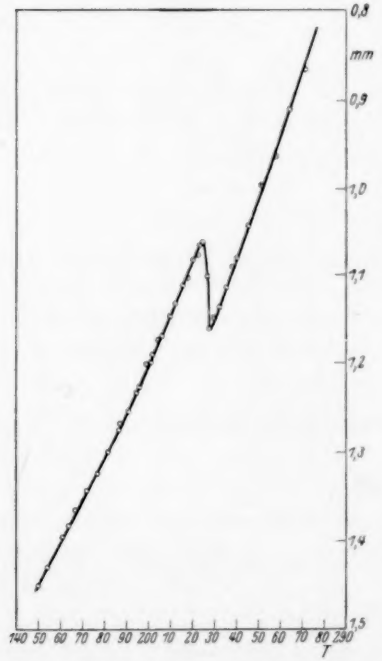

Fig. 12. Ammoniumphosphat, Längenänderung.

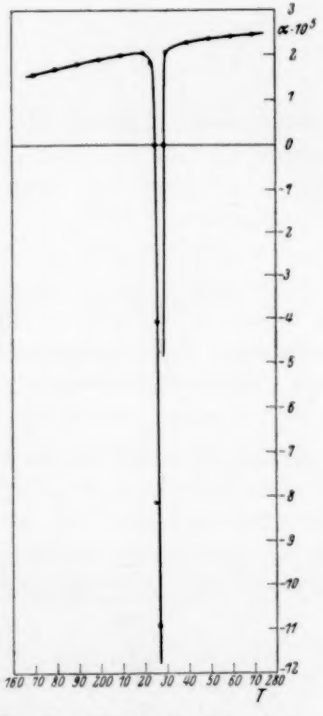

Fig. 13. Ammoniumphosphat, Ausdehnungskoeffizient.

[1]) BRIDGMAN, Pr. Am. Acad. **52**, 91. 1916.

kleiner. Für den Ausdehnungskoeffizienten ergab sich ein Minimum bei 227° abs (Fig. 12 und 13).

Tabelle 22.

T	$\alpha \cdot 10^5$	T	$\alpha \cdot 10^5$
170	$+1{\cdot}5_8$	226	$-4{\cdot}1$
180	$+1{\cdot}6_6$	227	$-10{\cdot}9$
190	$+1{\cdot}7_5$	228	0
200	$+1{\cdot}9$	230	$+2{\cdot}0_5$
210	$+1{\cdot}9_5$	240	$+2{\cdot}2_7$
220	$+2{\cdot}0_5$	250	$+2{\cdot}3_5$
223·5	$+1{\cdot}8$	260	$+2{\cdot}4$
225	0	270	$+2{\cdot}4_5$

Man kann also durch die Untersuchung der thermischen Ausdehnung leicht feststellen, ob überhaupt und bei welchen Temperaturen anomale Effekte bei Ammoniumsalzen auftreten[1]).

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur zur Messung der thermischen Ausdehnung fester Körper bei tiefen Temperaturen beschrieben. Mit ihr werden die Ausdehnungskoeffizienten einer Reihe von Substanzen, die thermische Anomalien aufweisen, von der Temperatur der flüssigen Luft an bis zu Zimmertemperatur gemessen.

2. Die thermische Ausdehnung des Lithiums lässt sich mit Hilfe einer charakteristischen Temperatur von 510° wiedergeben. Durch Vergleich mit den Messungen der spezifischen Wärme zeigt sich, dass ein thermisch erregter Quantensprung überlagert ist, der einer Umlagerungsfunktion folgt. Wie vorauszusehen, übt also eine derartige Umlagerung auf die thermische Ausdehnung keinen Einfluss aus.

3. Messungen an Silicium zeigen völlige Unreproduzierbarkeit.

[1]) Vor ganz kurzer Zeit erschienen Messungen der thermischen Ausdehnung des Methans von Heuse [Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930] im Gebiet der von Clusius [Z. physikal. Ch. (B) **3**, 63. 1929] aufgefundenen Anomalie bei 20,4° abs. Heuse's Kurven haben ganz den gleichen Charakter wie die von uns an den Ammoniumsalzen gemessenen, sodass man mit Heuse schliessen kann, dass es sich beim Methan nicht um eine Phasenänderung handelt, sondern um eine sich über ein gewisses Temperaturintervall erstreckende innere Umlagerung.

4. Die Ausdehnungskoeffizienten von Eisen, Stahl und Nickel verhalten sich anomal. Sie bleiben im Gebiet von 170° bis 240° abs. nahezu konstant.

5. Der Ausdehnungskoeffizient des Kupfers kann durch eine DEBYE-Funktion nicht dargestellt werden.

6. Die Ammoniumsalze zeigen im Gebiet der Umlagerung starke Längenänderungen, die teils positiv, teils negativ sind. Ammoniumchlorid mit Faserstruktur zeigt im Gebiet der Anomalie parallel und senkrecht zur Faserrichtung nicht die gleiche Ausdehnung.

Herrn Dr. RUHEMANN danken wir bestens für gelegentliche Hilfe.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Messung und Deutung der Rotationsdispersion einfacher Stoffe.

Von

Werner Kuhn und **E. Braun.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 30.)

Das Messungsergebnis betreffend Absorption und Rotationsdispersion wird mitgeteilt für die Verbindungen: α-Azidopropionsäureester und Dimethylamid, sowie α-Brompropionsäureester und Dimethylamid. Die Analyse der Ergebnisse gestattet, vom Gesamtdrehungsvermögen der Verbindungen einen Anteil abzuspalten, der einer bestimmten N_3- bzw. *Br*-Bande angehört. Während aber diese Banden nur den 10^{-4} bis 10^{-5}. Teil der optischen Absorption der Verbindungen repräsentieren, ist ihr Drehungsbeitrag das 0·2- bis 2fache vom Gesamtdrehungsvermögen im Gelben. Es scheint, dass die Anisotropie einer schwachen Bande einer Koppelung mit starken, im SCHUMANN-Gebiet liegenden Banden anderer Substituenten entspringt, und dass diese starken Banden in ihren Eigenschaften durch kleinere Veränderungen ihrer Träger wenig gestört werden, während die schwachen Banden gegen Veränderungen ihrer Träger empfindlicher sind. Es wird die beispielsweise Grösse der Koppelungskraft angegeben und gezeigt, dass sie von der Intensität der in Koppelung tretenden Banden fast völlig unabhängig ist.

Es ist vor einiger Zeit[1]) ein Apparat beschrieben worden, welcher gestattet, die Drehung der Polarisationsebene im Ultravioletten bis zu Wellenlängen von etwa 2000 Å zu verfolgen. Eine vorläufige Drehungskurve für α-Brompropionsäureester ist gleichzeitig mit der Beschreibung des Apparats als Beispiel angegeben worden. Sie ist seither weiter vervollständigt, d. h. noch weiter im Kurzwelligen ausgemessen worden. Die Messungen sind ausserdem auf eine Anzahl von weiteren Stoffen ausgedehnt worden. Es treten bei diesen Drehungskurven eine Reihe von Gesetzmässigkeiten hervor. Sie sind teilweise bereits in einer theoretischen Arbeit[2]) erwähnt und verwertet worden. Sie sollen jetzt an Hand der experimentellen Daten in einzelnen Fällen festgestellt und dann mit Hilfe der theoretischen Gesichtspunkte in ihrer modellmässigen Bedeutung diskutiert werden. Die Diskussion wird sich namentlich beziehen auf die räumliche Ver-

[1]) W. KUHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727. 1929. [2]) W. KUHN, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 14. 1929, im folgenden mit loc. cit. zitiert. Vgl. auch Trans. Farad. Soc. **1930**, im Erscheinen.

teilung des elektrischen Streumoments bestimmter Absorptionsbanden (Eigenschwingungen) im Innern der Molekel und auf die Koppelungskräfte, die zwischen den einzelnen Substituenten einer Molekel, bzw. den dort lokalisierten Schwingungen anzunehmen sind.

Die zu besprechenden Erscheinungen treten typisch hervor am Beispiel des Methylesters und des Dimethylamids der α-Azidopropionsäure (CH_3CHN_3COOH). Analoge Verhältnisse finden sich bei der α-Brompropionsäure (Ester und Dimethylamid) und bei weiteren Stoffen, die teilweise noch in Bearbeitung sind. Die Diskussion kann deshalb von Anfang an allgemeiner gehalten werden, als wie es bei Besprechung eines vereinzelt dastehenden Falles gerechtfertigt wäre.

1. Azidopropionsäureäthylester und Azidopropionsäuredimethylamid.

Die Absorption.

Es sind in Fig. 1 die Absorptionskurven zusammengestellt von Äthylazid ($C_2H_5N_3$), Azidoäthylalkohol, Propionsäuremethylester, Azidopropionsäuremethylester ($CH_3CHN_3COOCH_3$) und Azidopro-

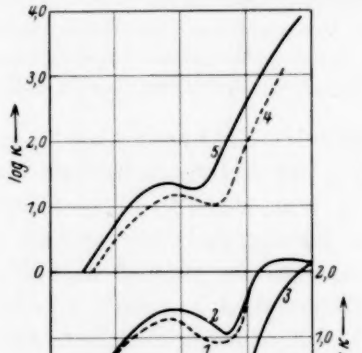

Fig. 1. Absorption von: 1. Äthylazid ($C_2H_5N_3$) in Alkohol (nach V. Henri, Critical Tables, Bd. V, S. 373). 2. Azidoäthylalkohol ($OHCH_2CH_2N_3$) in Äther. 3. Propionsäuremethylester in Alkohol (nach J. Bielecki und V. Henri, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1304. 1913). 4. Azidopropionsäuremethylester in Alkohol. 5. Azidopropionsäuredimethylamid in Äther.

pionsäuredimethylamid ($CH_3CHN_3CON(CH_3)_2$). Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass sämtliche Stoffe, welche die N_3-Gruppe enthalten, eine charakteristische Bande in der Nähe von 2800 Å auf-

weisen, und dass die Bande aus dem Spektrum verschwindet, sobald die N_3-Gruppe, z. B. aus dem Azidopropionsäureester, eliminiert wird. Man wird darum bei den Derivaten (Ester und Dimethylamid) der Azidopropionsäure die bei 2900 Å gelegene Bande mit Sicherheit auf die N_3-Gruppe zurückführen können. Der zweite Anstieg des Absorptionskoeffizienten möchte wohl teils auf die Azido-, teils namentlich auf die $COOCH_3$- bzw. $CON(CH_3)_2$-Gruppe zurückzuführen sein.

Man möchte zunächst geneigt sein, das Streumoment, das der Bande 2900 Å entspricht, bei der N_3-Gruppe ausschliesslich zu lokalisieren. Die Diskussion des Drehungsvermögens wird indessen zeigen, dass eine solche Lokalisierung sich nicht halten lässt, dass die Eigenschwingung vielmehr über einen grösseren Bereich des Moleküls ausgedehnt sein muss, und dabei in den verschiedenen Molekülteilen verschieden gerichtete Teilstreumomente besitzen muss.

Drehungsvermögen.

In Fig. 4 und 5 ist der Verlauf der optischen Rotation im Sichtbaren und Ultravioletten zusammen mit einer nochmaligen Wiedergabe der Absorption aufgezeichnet. Für die Beobachtung im Sichtbaren und im ersten Ultraviolett betrug die Konzentration 4%; um auch im Gebiet der Absorptionsbande beobachten zu können, musste die Konzentration schrittweise auf 1% heruntergesetzt und die Schichtdicke dabei gleich 1 mm genommen werden. Eine Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Verdünnung ist hierbei (innerhalb der Messfehler) nicht beobachtet worden. Es ist aber klar, dass bei den höchsten Verdünnungen und kleinsten Schichtdicken die Absolutbeträge der beobachteten Drehungen sehr klein werden und dass die Messgenauigkeit entsprechend abnimmt. Die Unsicherheit in der spezifischen Drehung dürfte in der Nähe des Absorptionsmaximums der ersten Azidobande etwa $\pm 20°$ betragen.

Man sieht aus den Kurven, dass beim Azidopropionsäureester wie beim Dimethylamid die Rotationskurve in der Gegend der Absorptionsbande eine deutliche Anomalie aufweist. Die Feststellung dieser Anomalie gestattet es, den Drehungsbeitrag, der von der Azidobande inner- und ausserhalb des Absorptionsgebiets beigesteuert wird, vom Gesamtdrehungsvermögen des Stoffes abzuspalten.

Absorption und Drehung im Innern der Banden.

Wenn der Verlauf der Absorption im Innern der Banden durch Dämpfung bestimmt wird, würde der Extinktionskoeffizient $\left(\frac{J}{J_0} = e^{-\varepsilon d}\right)$ gegeben sein durch

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot \frac{\nu^2 \nu'^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} \simeq \varepsilon_{\max} \frac{\nu'^2}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2} \tag{1}$$

und der Verlauf der Drehung würde[1]) bestimmt durch:

$$\varphi = \text{const} \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu'^2} \cdot \nu^2 \tag{2}$$

oder umgerechnet auf Wellenlängen:

$$\varphi = \text{const} \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \lambda^2 \lambda'^2}, \tag{2'}$$

ν' bzw. λ' stellt dabei die durch die Dämpfung veranlasste Halbwertsbreite dar. [Abstand der zu beiden Seiten des Absorptionsmaximums ($\nu = \nu_0$) liegenden Punkte im Spektrum, für die der Absorptionskoeffizient gleich der Hälfte des Maximalwerts ist.]

Diese Formeln dürfen für Banden in Lösungen aus zwei Gründen nur näherungsweise als gültig betrachtet werden. Erstens hat man sich bei einer Lösungsbande daran zu erinnern, dass sie sich im Dampfzustand in eine Anzahl von Einzelbanden und Linien auflösen würde, für welche nur der Elektronensprung gemeinsam ist, bei denen also die Rotations- und Kernschwingungszustände von Fall zu Fall verschieden sind. Es ist nicht selbstverständlich, dass alle diese Zustände sich in bezug auf die optische Aktivität identisch verhalten, und dass der Einfluss des Lösungsmittels (mit Bezug auf das Drehungsvermögen) für sie alle derselbe sei. Man wird also umgekehrt aus einer genauen Analyse des Drehungsverlaufs im Bereich der Absorptionsbande Aufschluss über diese Punkte erwarten dürfen. Als Zweites kommt hinzu, dass die Intensitätsverteilung innerhalb einer Lösungsbande infolge ihrer Entstehung durch Verschmelzen von Einzelbanden nur sehr grob angenähert der Beziehung (1) entsprechen wird. In Wirklichkeit muss an Stelle der Beziehungen (2) und (2') ein Integral gesetzt werden, dessen tatsächliche Berechnung im folgenden an Hand der Kurven des Azidopropionsäureesters durchgeführt werden soll.

In Fig. 2 stellt Kurve 1 nochmals die beobachtete Absorptionskurve des Esters dar (in logarithmischem Massstab). Wenn man den

[1]) Loc. cit., S. 26.

empirischen Wert des Bandenmaximums ($\lambda_0 = 2830$ Å) und der Halbwertsbreite dieser Kurve entnimmt, so stellt Kurve 2 (punktiert) den Absorptionsverlauf dar, der sich gemäss Ansatz (1) für den Rest der Absorptionskurve ergeben würde. Es zeigen sich starke Unterschiede zwischen beobachteter und berechneter Kurve, und zwar schon bei recht beträchtlichen Absolutwerten des Absorptionskoeffizienten. Bei Zugrundelegung des Ansatzes (1) werden Gebiete in grösserer Entfernung vom Bandenmaximum in Anrechnung gebracht, wo in Wirklichkeit schon keine Absorption mehr vorhanden ist. Dies hat (vgl. Fig. 4) zur Folge, dass dann gerade in diesem Gebiet der empirische Drehungsverlauf von (2) abweicht. Die Gestalt der Absorptionskurve ist nicht in erster Linie durch Dämpfung, sondern durch die Verteilung der Moleküle über verschiedene Rotations- und Vibrationszustände und durch die Übergangswahrscheinlichkeiten, namentlich der dem Elektronensprung überlagerten Änderung der Kernschwingungszustände (Anharmonizität) gegeben. Dies legt es nahe, die Absorptionskurve durch eine Fehlerkurve zu approximieren, also durch den Ansatz:

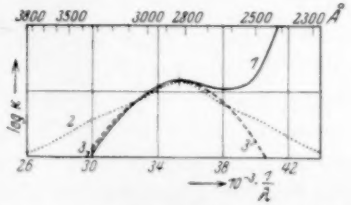

Fig. 2. „Azidobande" von Azidopropionsäuremethylester in Alkohol. 1. Empirische Kurve. 2. Berechnet nach Formel (1) (Dämpfung). 3. Berechnet nach Formel (3) (Fehlerkurve).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} e^{-\frac{(\nu_0 - \nu)^2}{\Theta^2}}. \tag{3}$$

Der Verteilungsparameter Θ bestimmt die Halbwertsbreite ν', indem

$$\nu' = \Theta \cdot 1{\cdot}6651. \tag{4}$$

Für den Gesamtflächeninhalt der Absorptionskurve ergibt sich

$$\int \varepsilon \, d\nu = \varepsilon_{\max} \int_0^\infty e^{-\frac{(\nu_0 - \nu)^2}{\Theta^2}} d\nu = \varepsilon_{\max} \Theta \sqrt{\pi} = \varepsilon_{\max} \nu' \cdot 1{\cdot}0645, \tag{4a}$$

während nach dem Ansatz (1)

$$\varepsilon_{\max} \int_0^\infty \frac{\nu'^2}{4(\nu_0 - \nu)^2 + \nu'^2} d\nu = \varepsilon_{\max} \nu' \cdot \frac{\pi}{2} = \varepsilon_{\max} \nu' \cdot 1{\cdot}5708 \tag{4b}$$

sein würde.

Kurve 3 in Fig. 2 zeigt, dass der nach (3) aus Absorptionsmaximum und Halbwertsbreite berechnete Absorptionsverlauf in der Tat eine bessere Annäherung an den wirklichen Verlauf darstellt.

Um eine zweckentsprechende Darstellung des zur Intensitätsverteilung (3) gehörenden Drehungsverlaufs zu finden, sei zunächst an einige loc. cit. gefundene Ergebnisse erinnert:

Wir haben für eine schmale Absorptionslinie ξ_1 (Frequenz ν_1) den Drehungsbeitrag [analog (2)]:

$$\varphi_{\xi_1} = \frac{2\pi d}{c^2} N\nu^2 \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2-\nu^2)^2 + \nu^2\nu_1'^2}.$$

Andererseits gilt für den Zirkulardichroismus der Ansatz:

$$\int_{\xi_1} (\varepsilon_l - \varepsilon_r)\, d\nu = \frac{4\pi^2 N d}{c^2} \nu_1 \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha = g_1 \int_{\xi_1} \varepsilon\, d\nu,$$

wobei

$$g_1 = \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon} \tag{5}$$

den relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten für links und rechts zirkulares Licht bedeutet. Wir bezeichnen diese Grösse als Anisotropiefaktor[1]).

Infolge der eben genannten Beziehungen haben wir:

$$\varphi_{\xi_1} = \frac{1}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_1}\frac{\nu_1^2-\nu^2}{(\nu_1^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_1'^2} g_1 \int_{\xi_1} \varepsilon\, d\nu. \tag{2a}$$

Diesem Ansatz entsprechend setzen wir für den Drehungsbeitrag $d\varphi$ eines Frequenzbereichs $d\nu_1$ unserer Absorptionsbande:

$$d\varphi = \frac{1}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_1}\frac{\nu_1^2-\nu^2}{(\nu_1^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_1'^2} g_{\nu_1}\varepsilon_{\nu_1} d\nu_1$$

und unter Berücksichtigung von (3):

$$\varphi = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi}\nu^2 \varepsilon_{\max} g_{\nu_1} e^{-\frac{(\nu_0-\nu_1)^2}{\delta^2}} \frac{\nu_1^2-\nu^2}{(\nu_1^2-\nu^2)^2+\nu^2\nu_1'^2}\frac{1}{\nu_1} d\nu_1.$$

Für die Frequenzabhängigkeit des Anisotropiefaktors ist[2]) gezeigt worden, dass er innerhalb einer schmalen Absorptionsbande konstant, genauer, proportional $\frac{1}{\lambda}$ sein dürfte; also

$$g_{\nu_1} = g_0 \frac{\nu_1}{\nu_0}, \tag{5a}$$

[1]) Ihre anschauliche Bedeutung ist teils in der genannten Arbeit (loc. cit.), und dann namentlich in Trans. Farad. Soc. ausführlich geschildert. Vgl. auch unten S. 298ff. [2]) Loc. cit. S. 28.

wenn g_0 den Anisotropiefaktor im Mittelpunkt der Absorptionsbande bedeutet. Man erhält, indem man dies einsetzt:

$$\varphi = \frac{1}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_0} g_0 \varepsilon_{\max} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(\nu_0-\nu_1)^2}{\delta^2}} \frac{\nu_1^2-\nu^2}{(\nu_1^2-\nu^2)^2+\nu_1^2\nu_1'^2}\, d\nu_1. \tag{6}$$

Als Integrationsvariable ist ν_1 zu betrachten. Der Wert des Integrals bleibt für praktisch vorkommende Fälle unverändert, wenn die Integrationsgrenze von $-\infty$ bis $+\infty$ anstatt von 0 bis $+\infty$ genommen wird. Infolge des grossen Werts von ν_0 wird nämlich der Integrand für kleine oder gar negative Werte von ν_1 der e-Potenz wegen verschwindend. Die Dämpfungskonstante ν_1' ist in den Ansatz hereingenommen worden. Dies hat zur Folge, dass der Integrand für $\nu_1 = \nu$ endlich bleibt (sogar gleich Null wird), so dass der Beitrag zum Integral aus dem Bereich $\nu_1 = \nu-\delta$ bis $\nu+\delta$ verschwindet (δ eine kleine Grösse). Wenn man ν' gleich Null werden lässt, wird der Integrand formal einfacher, wird aber für $\nu_1 = \nu$ gleich Plus bzw. Minus unendlich. Wie wir bei nicht verschwindendem ν' gesehen haben, erhält man aber den richtigen Wert des Integrals, wenn man die dem Intervall $\nu-\delta$ bis $\nu+\delta$ entsprechenden positiven und negativen Beiträge gegeneinander weghebt, den Hauptwert des Integrals[1]) bestimmt. Mit diesem Hinweis hat man also:

$$\varphi = \frac{1}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_0} g_0 \varepsilon_{\max} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{(\nu_0-\nu_1)^2}{\delta^2}}}{\nu_1^2-\nu^2}\, d\nu_1. \tag{6a}$$

[1]) Das im Text durchgeführte Verfahren zur Integration ist wegen Unterdrückung von Betrachtungen über die erwähnte Unendlichkeitsstelle des Integranden in (6a) mathematisch anfechtbar. Ein strenger Beweis für die Richtigkeit von (9) kann in der folgenden Weise gegeben werden.

Das zu berechnende Integral (6) ist vom Typus

$$\operatorname*{limes}_{\gamma\to 0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-b)^2} \frac{x^2-a^2}{(x^2-a^2)^2+\gamma^2}\, dx. \tag{a}$$

Dass das Integral im limes $\gamma = 0$ einen endlichen, von γ unabhängigen Wert erhält, folgt, wenn wir zeigen, dass etwa das Intervall des Integrals von $x = a - \frac{1}{2}$ bis $a + \frac{1}{2}$ einen endlichen Beitrag liefert: $\left(\int_{a-\frac{1}{2}}^{a+\frac{1}{2}} = \text{endlich}\right)$. Überall wo $|x| \neq a$ ist, ist nämlich der Integrand auch im limes $\gamma = 0$ endlich und die Konvergenz

Wegen $$\frac{1}{\nu_1^2-\nu^2}=\frac{1}{2\nu}\left[\frac{1}{\nu_1-\nu}-\frac{1}{\nu_1+\nu}\right]$$

und mit der Substitution $\frac{\nu_1-\nu_0}{\Theta}=x$ wird:

$$\varphi=\frac{1}{4\pi}\frac{\nu}{\nu_0}g_0\varepsilon_{\max}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-x^2}}{x+\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}}dx-\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-x^2}}{x+\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}}dx\right]. \tag{7}$$

für $x=\infty$ ist durch die e-Potenz gesichert $\left(\int_{a+\frac{1}{2}}^{\infty}$ ist endlich$\right)$. Im genannten Intervall setzen wir $x-a=z$ und erhalten

$$\operatorname*{limes}_{\gamma\to 0}\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}e^{-(z+a-b)^2}\left[\frac{2az}{z^2(z+2a)^2+\gamma^2}+\frac{z^2}{z^2(z+2a)^2+\gamma^2}\right]dz. \tag{a'}$$

Wenn wir noch $a>1$, $\gamma<1$ voraussetzen (was die Allgemeinheit des Beweises nicht beschränkt), so können wir für $\frac{1}{z^2(z+2a)^2+\gamma^2}$ setzen

$$\frac{1}{4a^2z^2+\gamma^2}\left(1-\frac{4az^3+z^4}{4a^2z^2+\gamma^2}+\cdots\right).$$

Wenn wir ausserdem noch $e^{-(z+a-b)^2}$ nach wachsenden Potenzen von $(z+a-b)$ entwickeln, erhalten wir anstatt (a') eine absolut konvergierende Reihe mit konstanten Koeffizienten A, $B\ldots$, A', $B'\ldots$:

$$\left.\begin{aligned}&\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}A\frac{z}{4a^2z^2+\gamma^2}dz+\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}B\frac{z^2}{4a^2z^2+\gamma^2}dz+\cdots\\&\qquad+\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}A'\frac{z}{(4a^2z^2+\gamma^2)^2}(4az^3+z^4)dz+\cdots\end{aligned}\right\} \tag{b}$$

In (b) hat nur das erste Glied für $z=0$, limes $\gamma=0$ eine Unendlichkeitsstelle des Integranden. Die Integration dieses ersten Gliedes ergibt

$$\frac{A}{4a^2}\left[\ln\left(z^2+\frac{\gamma^2}{4a^2}\right)\right]_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}}=0,$$

auch im limes $\gamma=0$. Die übrigen Glieder geben im limes $\gamma=0$ endliche, von γ unabhängige Beiträge. Damit ist die Konvergenz von (a) nachgewiesen.

Um den Grenzwert von (a) zu finden, stellen wir fest, dass

$$\left.\begin{aligned}&\operatorname*{limes}_{\gamma\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-(x-b)^2}\frac{x^2-a^2}{(x^2-a^2)^2+\gamma^2}\\&=\operatorname*{limes}_{\gamma\to 0}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2a}e^{-(x-b)^2}\left[\frac{x-a}{(x-a)^2+\gamma}-\frac{x+a}{(x+a)^2+\gamma}\right]dx.\end{aligned}\right\} \tag{c}$$

Das Problem bringt also Integrale vom Typus:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{x+c}\,dx\,.$$

Rechte und linke Seite von (c) unterscheiden sich nämlich um die im limes $\gamma = 0$ verschwindende Grösse

$$\left.\begin{aligned} &\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-b)^2} \frac{dx}{(x^2-a^2)^2 + 2\gamma(x^2+a^2)} \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\gamma(x^2+a^2)}{2\gamma(x^2+a^2)+\gamma^2} e^{-(x-b)^2} \left[\frac{x^2-a^2}{(x^2-a^2)+\gamma^2} - \frac{x^2-a^2}{(x^2-a^2)^2+2\gamma(x^2+a^2)}\right] dx. \end{aligned}\right\} \text{(d)}$$

Dass (d) in der Tat verschwindet, folgt daraus, dass die beiden Glieder in der eckigen Klammer des zweiten Ausdrucks wegen der bereits nachgewiesenen Konvergenz von (a) sich gegenseitig anullieren (bis auf Grössen, welche wiederum im limes $\gamma = 0$ verschwinden), während sich für das erste Integral die Abschätzung ergibt (bei Berücksichtigung von $a > 1$):

$$\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-b)^2} \frac{dx}{(x^2-a^2)^2 + 2\gamma(x^2+a^2)} < \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2+\gamma} = \frac{\gamma}{\sqrt{\gamma}} \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{x}{\sqrt{\gamma}}\right]_{-\infty}^{+\infty} = \pi\sqrt{\gamma}$$

was im limes $\gamma = 0$ verschwindet.

Der erste (und ähnlich der zweite) der in (c) rechts stehenden Ausdrücke hat die Form:

$$\operatorname*{limes}_{\gamma \to 0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-b)^2} \frac{x-a}{(x-a)^2+\gamma}\,dx.$$

Mit $(x-b) = z$ und $b-a = c$ wird daraus:

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{z+c}{(z+c)^2+\gamma}\,dz. \qquad \text{(e)}$$

Differentiation von J nach c und nachfolgende partielle Integration ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial c} &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{z+c}{(z+c)^2+\gamma}\right) = \left[e^{-z^2} \frac{z+c}{(z+c)^2+\gamma}\right]_{-\infty}^{+\infty} + 2\int_{-\infty}^{+\infty} z e^{-z^2} \frac{z+c}{(z+c)^2+\gamma}\,dz \\ &= 2\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{(z+c)^2+\gamma}{(z+c)^2+\gamma}\,dz - 2c\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{z+c}{(z+c)^2+\gamma}\,dz - 2\gamma\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{(z+c)^2+\gamma} \\ &= 2\sqrt{\pi} - 2cJ - 2\gamma\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{z^2+\gamma}\,. \end{aligned}\right\} \text{(f)}$$

Das in (f) rechts stehende Integral ist gleich $2\sqrt{\gamma}\pi$ und verschwindet für limes $\gamma = 0$, so dass aus (f) die im Text erhaltene Differentialgleichung (8) hervorgeht. Damit ist auch die strenge Gültigkeit der aus (8) hervorgehenden Ansätze (9) usw. erwiesen.

Durch Differentiation nach c wird zunächst:

$$\frac{\partial J}{\partial c} = \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{e^{-x^2}}{(x+c)^2}\,dx = \left[e^{-x^2}\frac{1}{x+c}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2xe^{-x^2}}{x+c}\,dx$$

$$= 0 + \int_{-\infty}^{+\infty} 2(x+c)\frac{e^{-x^2}}{x+c}\,dx - 2c\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-x^2}}{x+c} = 2\sqrt{\pi} - 2cJ.$$

Wir haben also für J die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial J}{\partial c} = 2\sqrt{\pi} - 2cJ. \tag{8}$$

Sie kann nach bekannten Methoden integriert werden:
Mit $J = ze^{-c^2}$ wird:

$$e^{-c^2}\frac{dz}{dc} = 2\sqrt{\pi}$$

$$z = 2\sqrt{\pi}\int e^{c^2}dc; \qquad J = 2\sqrt{\pi}\,e^{-c^2}\left(\int_0^c e^{x^2}dx + \text{const}\right).$$

Da $J = 0$ für $c = 0$ $\left(\text{wegen}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-x^2}}{x}dx = 0\right)$, wird const $= 0$ und

$$J = 2\sqrt{\pi}\,e^{-c^2}\int_0^c e^{x^2}\,dx. \tag{9}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in (7) erhalten[1]) wir:

$$\varphi = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{\nu}{\nu_0}\,g_0\,\varepsilon_{\max}\left[e^{-\frac{(\nu_0-\nu)^2}{\Theta^2}}\int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2}dx - e^{-\frac{(\nu_0+\nu)^2}{\Theta^2}}\int_0^{\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}} e^{x^2}dx\right]. \tag{10}$$

Für grosse Werte von c geht $\dfrac{\int_0^c e^{x^2}dx}{e^{c^2}}$ über in $\dfrac{1}{2c}$; für grosses $\dfrac{\nu_0-\nu}{\Theta}$ und $\dfrac{\nu_0+\nu}{\Theta}$, d. h. wenn die Frequenz ν, für die das Drehungs-

---

[1]) Für die gewöhnliche Refraktion im Innern der Bande erhalten wir in analoger Weise, wenn $\dfrac{n^2-1}{n^2+2}\dfrac{M}{\varrho} = R$ gesetzt wird (ϱ = Dichte): Der Beitrag der Bande zur Molekularrefraktion ist

$$\Delta R = \text{const}\,\frac{1}{\nu}\left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2}dx - e^{-\left(\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}} e^{x^2}dx\right].$$

vermögen gesucht wird, weit vom Absorptionsgebiet entfernt ist, bekommen wir also:

$$\varphi = \frac{\sqrt{\pi}}{4\pi}\frac{\nu}{\nu_0} g_0 \varepsilon_{\max} \Theta \left[\frac{1}{\nu_0 - \nu} - \frac{1}{\nu_0 + \nu}\right] = \frac{\sqrt{\pi}}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_0} g_0 \varepsilon_{\max} \Theta \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}, \quad (10a)$$

was nach (4a) gleich ist

$$\varphi = \frac{1}{2\pi}\frac{\nu^2}{\nu_0} g_0 \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \int \varepsilon \, d\nu = \text{const} \frac{1}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \quad (11)$$

Ein Vergleich mit (2a) zeigt, dass der Beitrag einer Bande zur optischen Drehung in grossen Abständen vom Absorptionsgebiet für eine „natürliche Bande" [Absorptionsverlauf durch (1) gegeben] und für eine Bande vom Typus (3) identisch wird. In grossen Entfernungen vom Absorptionsgebiet kommt es beim Drehungsbeitrag nur noch auf die Gesamtintensität und den Anisotropiefaktor, nicht mehr auf die speziellen Annahmen über den Intensitätsverlauf im Innern der Bande an.

Die Lösung der Differentialgleichung (8) kann anstatt durch (9) auch durch eine Potenzreihe:

$$J = a_0 + a_1 c + a_2 c^2 + \cdots$$

angesetzt werden. Einsetzen in (8) ergibt für die a_i eine Rekursionsformel und die Berücksichtigung der Bedingung $J = 0$ für $c = 0$ ergibt:

$$J = \sqrt{2\pi}\left[\sqrt{2}\,c - \frac{(\sqrt{2}\,c)^3}{1\cdot 3} + \frac{(\sqrt{2}\,c)^5}{1\cdot 3\cdot 5} - \frac{(\sqrt{2}\,c)^7}{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7} + - \cdots\right]. \quad (9a)$$

Die Reihe konvergiert für alle Werte von c, doch ist für grosse c eine direkte Berechnung aus (9) bequemer.

Bei Berechnung von (10) ist in praktisch vorkommenden Fällen $\nu_0 \gg \Theta$, also $\frac{\nu_0 + \nu}{\Theta}$ eine grosse Zahl, so dass der zweite Ausdruck in der Klammer rechts gleich $\frac{\Theta}{2(\nu_0 + \nu)}$ gesetzt werden kann. Diese Grösse ist klein und im Bereich des Absorptionsgebiets fast konstant. Die Frequenzabhängigkeit der Drehung wird dann praktisch beherrscht durch die Funktion

$$\frac{\int_0^{\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}} e^{x^2} dx}{e^{\frac{(\nu_0 - \nu)^2}{\Theta^2}}}.$$

Diese Grösse, welche (um $\frac{\Theta}{2(\nu_0 + \nu)}$ vermindert) nach (10) der Drehung proportional ist, ist in Fig. 3, Kurve 1 graphisch dargestellt.

Die Drehung verschwindet für $\nu = \nu_0$, erreicht ein Maximum etwa bei $\nu_0 - \nu = 0{\cdot}9 \cdot \Theta$, d. h. etwa an der Stelle, wo die Intensität der Absorption noch die Hälfte vom Absorptionsmaximum beträgt. Für grosse Werte von $\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}$ geht die Funktion, wie schon erwähnt, in $\frac{\Theta}{2(\nu_0 - \nu)}$ über. Schon für $\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta} = 3$ wird dieser Grenzwert mit einer Genauigkeit von etwa 5% erreicht.

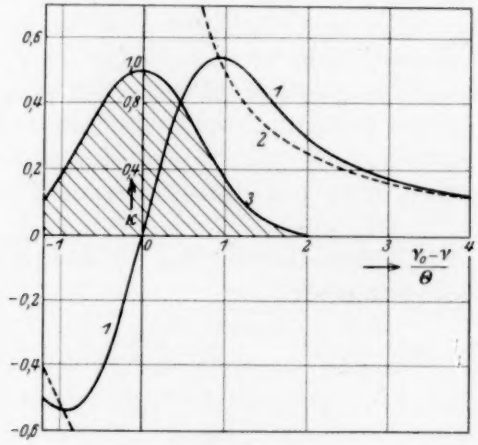

Fig. 3. Bei gegebenem Θ ist gegen $\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}$ als Abszisse in Ordinate aufgetragen:

1. Die Funktion $e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2} \int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2} dx$ (Drehungsverlauf).
2. Die Funktion $\frac{\Theta}{2(\nu_0 - \nu)}$. (Drehungsverlauf nach DRUDE.)
3. Die Funktion $e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2}$ (Absorptionsverlauf; $k_{max} = 1$ gesetzt).

Wenn man den Ansatz $\frac{\Theta}{2(\nu_0 - \nu)}$ auch für kleinere Werte des Arguments $\frac{\nu_0 - \nu}{\Theta}$ beibehalten würde, so würde man anstatt der ausgezogenen Kurve 1 die in Fig. 3 gestrichelt eingetragene Kurve 2 erhalten. Es ist interessant, über die Beziehungen zwischen den beiden Kurven eine Bemerkung anzubringen. Der Unterschied zwischen Kurve 1 und 2 ist nämlich identisch mit dem Unterschied zwischen dem richtigen Drehungsverlauf (10) und dem nach der DRUDEschen

Formel (11) zu erwartenden; denn (11) geht ja aus (10) gerade durch den Übergang

$$e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}} e^{x^2}dx \to \frac{\Theta}{2(\nu_0-\nu)}$$

hervor. Der Vergleich zeigt nun: Wenn wir von der langwelligen Seite an die Absorptionsbande herankommen, so steigt die Drehung zunächst rascher, als nach der DRUDEschen Formel (11) zu erwarten wäre (weil der langwellige Teil der Absorptionsbande bereits zu kräftige Anteile liefert). Erst tief im Innern des Absorptionsgebiets kehrt sich der Tatbestand um, indem die DRUDEsche Kurve weiter ansteigt, während Kurve (10), wie besprochen, ein Maximum durchläuft und im Bandenmittelpunkt durch Null geht. Wenn man darum von der empirischen Kurve ausserhalb eines Absorptionsgebiets ausgeht und sie dort durch die DRUDEsche Formel (11) (Kurve 2 der Fig. 3) darzustellen sucht, so wird man wegen des starken Drehungsanstiegs glauben, näher an ν_0 zu sein, als wenn die richtigere Formel (10) verwendet würde. D. h., man wird ein ν_0 errechnen, das auf der langwelligen Seite des Absorptionsmaximums liegt. Es ist interessant, dass LOWRY[1]) Abweichungen in diesem Sinne festgestellt hat: Die Darstellung der Rotationsdispersion (im langwelligen Teil, ausserhalb der Absorptionsbanden) durch die DRUDEsche Formel führt (bei Campherderivaten) zu Absorptionsfrequenzen, die gegenüber den wahren Absorptionsmaxima um 70 bis 80 Å nach Rot verschoben sind.

Mit Rücksicht auf die spätere Anwendung sollen Drehung und Absorption noch auf die üblichen Einheiten umgerechnet werden. Es sei C die Konzentration in Mol/Liter, ε ist der Extinktionskoeffizient, φ die Drehung pro Zentimeter Schichtlänge. M sei das Molekulargewicht, $[\alpha]$ das spezifische Drehungsvermögen (Drehung pro Dezimeter, geteilt durch Prozentgehalt der Lösung); $[M]$ sei die molekulare Drehung. Wir haben dann

$$[M] = [\alpha]\frac{M}{100} = 100 \cdot \frac{\varphi}{C}\,.$$

Der molekulare Absorptionskoeffizient $\varkappa$ sei definiert durch $\frac{J}{J_0} = 10^{-\varkappa C d}$; d die Schichtdicke in Zentimeter. Es gilt dann:

$$e^{-\varepsilon} = 10^{-\varkappa C};\ \varkappa = \frac{\varepsilon \cdot 0{\cdot}4343}{C};\ \varepsilon_{\max} = \varkappa_{\max} C \cdot 2{\cdot}303.$$

[1]) T. M. LOWRY und J. O. CUTTER, J. chem. Soc. London **127**, 604. 1925.

Die Einsetzung in (10) ergibt jetzt für den Beitrag der Bande zu molekularen Drehungsvermögen:

$$[M]=\frac{100\cdot 2{\cdot}303}{2\sqrt{\pi}}\,\frac{\nu}{\nu_0}\,g_0\varkappa_{\max}\left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}}e^{x^2}dx-e^{\left(\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0+\nu}{\Theta}}e^{x^2}dx\right]. \quad (12)$$

Der Maximalwert, den der in der Klammer rechts stehende Ausdruck erhält (für $\nu_0-\nu\simeq 0{\cdot}9\,\Theta$) ist gleich 0·541. Sei $[\Phi]$ der Wert von $[M]$, der an diesem Punkte des Spektrums (ν_Φ) erreicht wird, so wird offenbar

$$g_0=\frac{[\Phi]\,2\sqrt{\pi}\,\nu_0}{\varkappa_{\max}\,2{\cdot}303\cdot 0{\cdot}541\cdot 100}\,\frac{1}{\nu_\Phi}\simeq\frac{2{\cdot}85\,[\Phi]}{100\cdot\varkappa_{\max}}. \quad (13)$$

Der Anisotropiefaktor wird also leicht erhalten, wenn die Absorption im Mittelpunkt der Bande und der Maximalwert, den der Drehungsbeitrag in der Nähe der Halbwertsstelle der Bande erreicht, bekannt ist.

An Stelle von (12) kann man nun offenbar auch setzen:

$$[M]=\frac{[\Phi]}{0{\cdot}541}\,\frac{\nu}{\nu_\Phi}\left[e^{-\left(\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}\right)^2}\int_0^{\frac{\nu_0-\nu}{\Theta}}e^{x^2}dx-\frac{\Theta}{2\,(\nu_0-\nu)}\right]. \quad (14)$$

Diese Beziehung soll jetzt zur quantitativen Erfassung des Drehungsbeitrags der Azidobande 2830 Å verwendet werden.

Für Azidopropionsäuremethylester haben wir: $\lambda_0=2830$ Å; $\varkappa_{\max}=15{\cdot}2$; die gegen das Langwellige gelegene Halbwertsstelle liegt bei 3070 Å. Im Kurzwelligen findet sich keine Halbwertsstelle mehr, weil das Einsetzen einer neuen Absorptionsbande alsbald einen Wiederanstieg der Absorption bedingt. Wir haben 2. (3070 minus 2830 Å) gleich der Halbwertsbreite λ' gesetzt, bzw. aus diesen Daten ν' (gleich $1{\cdot}65\cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$) und Θ (gleich $1{\cdot}0\cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$) berechnet. Die an Stelle der wirklichen Absorptionskurve in die Rechnung gesetzte, nach (3) berechnete, Azidobande ist (ausser in Fig. 2) nochmals in Fig. 4 als Kurve 2′ dargestellt. Wenn $[\Phi]$ gleich 200° gesetzt wird, so ergibt die Auswertung von (14) als Beitrag der Azidobande zum Drehungsvermögen des Esters die Kurve 3 in Fig. 4. Wenn diese von der empirischen Drehung (Kurve 1) abgezogen wird, so müsste die durch die Azidobande in die Rotation hereingebrachte Anomalie verschwinden. Die Differenzkurve (Kurve 4) zeigt, dass dies in der Tat der Fall ist. Ein verbliebener Rest mag teilweise durch Versuchsungenauigkeiten bedingt sein; ausserdem muss daran erinnert werden, dass die

Darstellung des Absorptionsverlaufs durch Formel (3) nur eine Näherung darstellt. Die S. 284 zur Diskussion gestellte Frage, ob die verschiedenen Teile innerhalb einer und derselben Absorptionsbande sich in bezug auf die optische Aktivität [Anisotropiefaktor, Ansatz (5a)] ähnlich verhalten, kann auf Grund dieses Ergebnisses, soweit die Genauigkeit reicht, bejaht werden. Direkte Messungen des Anisotropiefaktors durch Bestimmung des Zirkulardichroismus in verschiedenen Teilen der Absorptionsbande bestätigen ebenfalls dieses Ergebnis in weitem Umfang.

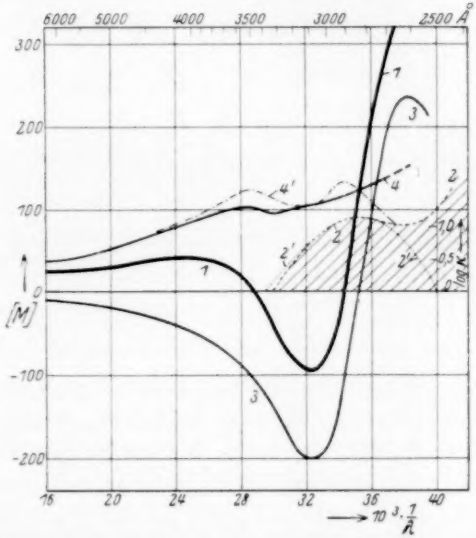

Fig. 4. Azidopropionsäuremethylester. 1. Optische Drehung (empirisch). 2. Absorption (empirisch). 2′. Absorption [berechnet nach (3)]. 3. Drehungsbeitrag der Azidobande [berechnet nach (14)]. 4. Drehung beobachtet minus Drehung berechnet nach (14). 4′. Drehung beobachtet minus Drehung berechnet nach (2).

Dass übrigens die Annahme über den Absorptionsverlauf in der Bande für den berechneten Drehungsbeitrag nicht gleichgültig ist, dass also der Übergang von (1) zu (3), bzw. von (2) zu (10) sachlich begründet ist, ersieht man aus Kurve 4′, Fig. 4; sie stellt die Differenzkurve dar (analog 4), die man erhält, wenn der Drehungsbeitrag der Azidobande nach (2) anstatt nach (10) in Rechnung gesetzt wird.

In Fig. 5, Kurve 1, ist der Drehungsverlauf für Azidopropionsäuredimethylamid dargestellt. Kurve 2 gibt die beobachtete, Kurve 2′ die gemäss dem Ansatz (3) der Rechnung zugrunde gelegte (idealisierte)

Absorptionskurve (mit $\lambda_0 = 2900$ Å, $\lambda' = 430$ Å, $\Theta = 0{\cdot}866 \cdot 10^{14}$, $\log \varkappa_{max} = 1{\cdot}35$). Kurve 3 gibt den Beitrag der Azidobande zum Drehungsvermögen, berechnet nach (14) mit $[\Phi] = 1100°$. Kurve 4 gibt schliesslich die Differenz von Kurve 1 und 3 und zeigt, dass auch

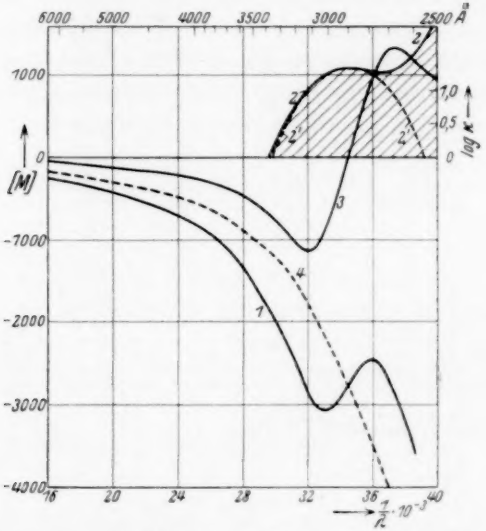

Fig. 5. Azidopropionsäuredimethylamid in Äther. 1. Molekulare Drehung beobachtet. 2. Absorption beobachtet. 2'. Absorption [berechnet nach (3)]. 3. Drehungsbeitrag der Azidobande berechnet nach (14). 4. Drehung beobachtet minus Drehung berechnet nach (14).

hier durch Wahl einer einzigen willkürlichen Konstante $[\Phi]$ und Benutzung der empirischen Werte von Θ und ν_0 der Beitrag der Azidobande richtig erfasst werden kann.

Der Anteil der einzelnen Banden verglichen mit dem Gesamtdrehungsvermögen; der Anisotropiefaktor.

Man sieht aus den Figuren, dass der Einfluss der einzelnen Bande auf das Drehungsvermögen im Gebiet der Bande selbst besonders stark überwiegt, dass aber der Anteil auch ausserhalb des Absorptionsgebiets, z. B. im Sichtbaren, beträchtlich bleibt.

Beim Azidopropionsäureester ist das molekulare Drehungsvermögen für gelbes Licht gleich 26°, der Anteil der Azidobande daran gleich 12°, also dem Betrag nach etwa 45% vom Gesamtdrehungsvermögen.

Beim Dimethylamid ergibt sich in ähnlicher Weise, dass der Beitrag der Azidobande etwa 23% der Gesamtdrehung im Gelben beträgt.

Diese Feststellung soll ergänzt werden durch Vergleich der Intensität der hervorgehobenen Azidobande mit der Gesamtabsorption des Moleküls. Der f-Wert (Anzahl der Dispersionselektronen pro Molekül, die für die Bande betätigt werden) ergibt sich nämlich aus der Absorption zu:

$$f = \frac{mc}{\pi e^2} \frac{1}{N} \int \varepsilon \, dv. \tag{15}$$

Nach den Definitionen S. 293 und Beziehung (4a) ist N (Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter) gleich

$$N \cdot \frac{C}{1000}; \quad \int \varepsilon \, dv = C \cdot 2{\cdot}303 \, \varkappa_{\max} \cdot \Theta \sqrt{\pi},$$

so dass

$$f = \frac{mc}{\sqrt{\pi} e^2} \frac{1000}{N} 2{\cdot}303 \, \varkappa_{\max} \Theta = 2{\cdot}54 \cdot 10^{-19} \cdot \varkappa_{\max} \Theta. \tag{16}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ergibt als f-Wert der Azidobande beim

Azidopropionsäureester . . . . . $f = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$
Azidopropionsäuredimethylamid . $f = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$.

Nun macht die Intensität der sämtlichen optischen Absorptionsbanden des Azidopropionsäuredimethylamids (oder des Esters) zusammengenommen ungefähr $\Sigma f = 50$ aus. Nach einem quantentheoretischen Summensatz[1]) ist nämlich die Gesamtstärke der Absorptionsbanden einer Molekel gleich der Anzahl der darin vorhandenen Elektronen. Er wird also im Falle des Dimethylamids gleich 76 sein. Die Absorption der 20 K-Elektronen, die sich im Molekül befinden, ist natürlich in Abzug zu bringen, so dass für den optischen Bereich noch etwa 50 Elektronen betätigt werden. Das Ergebnis der vorhin durchgeführten Abspaltung des Drehungsbeitrags der Azidobande liefert also die Aussage: Der Drehungsbeitrag im Sichtbaren, der von einer einzelnen, sehr schwachen, zunächst dem Sichtbaren gelegenen Absorptionsbande herrührt, ist etwa ebenso gross wie der mittlere Drehungsbeitrag, der von den zusammen 100000mal stärkeren Absorptionsbanden des äusseren Ultravioletts herrührt. Teilweise wird diese Tatsache dadurch erklärt, dass die Drehungsbeiträge verschiedener Banden teilweise entgegengesetztes Vorzeichen tragen, sich also gegenseitig auf-

[1]) W. Kuhn, Z. Physik **33**, 408. 1925.

heben. Die Beziehung kann quantitativ formuliert werden und wird im folgenden noch verwertet. Andererseits scheint aber doch die schwache Bande verhältnismässig stärker im Sinne der optischen Aktivität wirksam zu sein als die starken Banden.

Der Anisotropiefaktor g ist wohl diejenige messbare Grösse, welche dies „verhältnismässig" am besten zum Ausdruck bringt. Er ist nach (5) bzw. (5a) gleich dem relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten für rechts und links zirkulares Licht im Innern der Absorptionsbande. Wenn man sich erinnert, dass der Beitrag einer Bande zur gewöhnlichen Refraktion (ausserhalb der Bande) gegeben ist durch

$$(n-1)_{\xi_1} = \frac{Ne^2}{2\pi m}\,\frac{f_1}{\nu_1^2-\nu^2}$$

und dass

$$\varphi_{\xi_1} = (n_l - n_r)_{\xi_1}\cdot\frac{\pi\nu}{c}$$

ist, so erhält man durch Berücksichtigung von (2a) und (15):

$$(n_l - n_r)_{\xi_1} = \frac{\nu}{\nu_1}\,g_1(n-1)_{\xi_1} = \frac{Ne^2}{2\pi m}\,\frac{f_1 g_1}{\nu_1}\,\frac{\nu}{\nu_1^2-\nu^2}\,. \tag{17}$$

Man entnimmt daraus, dass $g_1\cdot\frac{\nu}{\nu_1}$ der Faktor ist, mit dem man den Beitrag der Bande zur gewöhnlichen Refraktion zu multiplizieren hat, um den Beitrag der Bande zur zirkularen Doppelbrechung (optische Drehung) zu erhalten.

Die Grösse g kann man leicht durch Einsetzen der über Drehung und Absorption mitgeteilten Daten in die Beziehung (13) erhalten. Wir finden so für die N_3-Bande beim

Azidopropionsäureester . . . . . $g_0 = -0{\cdot}0065$
Azidopropionsäuredimethylamid . $g_0 = -0{\cdot}024$.

Dies bedeutet also, dass der relative Unterschied im Absorptionsvermögen für links und rechts zirkulares Licht beim Azidopropionsäuredimethylamid innerhalb der Azidobande (2900 Å) etwa $2^1/_2\,\%$ betragen muss. Direkte Messungen des Dichroismus in diesem Gebiet, welche an einem demnächst zu beschreibenden Halbschattenapparat ausgeführt worden sind, bestätigen dieses Ergebnis.

In direkter Weise wird das Resultat im Falle des Dimethylamids auch dadurch bestätigt, dass es kürzlich gelungen ist[1]), das Racemat dieser Substanz durch zirkulares Licht (λ = etwa 3100 Å) teilweise zu zersetzen und im unzersetzt gebliebenen Anteil einen Überschuss von

[1]) W. Kuhn und E. Knopf, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 292. 1930.

aktivem Dimethylamid nachzuweisen. Es stimmte dabei sogar die Grösse der beobachteten Drehung mit dem theoretisch auf Grund des genannten g-Wertes berechneten überein.

Trotzdem können die mitgeteilten Zahlen erst eine vorläufige Gültigkeit beanspruchen. Die verwendeten Formeln sind nämlich streng nur für den gasförmigen Zustand richtig. Bei Lösungen müssten Korrekturen angebracht werden, die vom Brechungsindex des Lösungsmittels abhängig sind. Es zeigt sich dabei, dass eine Umrechnung von Absorption, Dispersion und Drehung auf den Gaszustand ($n = 1$) die g-Werte noch etwas hinaufsetzen würde. Die quantitative Durchführung soll später in Zusammenhang mit entsprechenden Messungen gegeben werden.

Die Beschaffenheit der Eigenschwingungen und die Koppelung zwischen den Substituenten im Molekül.

Auf Grund von Betrachtungen, die loc. cit. und insbesondere in Trans. Farad. Soc. 1930 ausführlich dargestellt sind, lässt sich auf Grund des Anisotropiefaktors einer Bande eine modellmässige Aussage machen über die Ausdehnung und Beschaffenheit (relative Richtungsverteilung) des der Eigenschwingung entsprechenden elektrischen Streumoments im Innern der Molekel: Wenn man annimmt, dass das elektrische Streumoment in zwei Punkten im Molekül lokalisiert ist, die um den Abstand d auseinander liegen, dass die Teilstreumomente in den beiden Punkten dem Betrag nach gleich, in der Richtung aber um 90° gegeneinander und gegen die Verbindungslinie der Punkte geneigt sind, und dass die Molekel der einfallenden Lichtwelle gegenüber so orientiert sind, dass ihr Drehungsbeitrag maximal wird, so berechnet sich der Abstand d aus dem (maximalen) Anisotropiefaktor vermöge:

$$g_{\max} = 4\pi \frac{d}{\lambda}.$$

Wenn die Moleküle nicht in der optimalen Weise, sondern dem Zufall entsprechend orientiert sind, so wird der zu erwartende Anisotropiefaktor auf die Hälfte heruntergesetzt, also

$$g = 2\pi \frac{d}{\lambda};\ d = g \frac{\lambda}{2\pi}. \tag{18}$$

Der Abstand d vergrössert sich, falls die Streumomente nicht genau senkrecht zueinander stehen oder nicht gleich gross sind. Der aus (18) berechnete Abstand d ist also ein Minimalwert, der in Wirklichkeit höchstwahrscheinlich überschritten wird.

Aus den Messungen ergibt sich also für den Ester

$$d = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

für das Dimethylamid der Azidopropionsäure

$$d = 11 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Die Ausdehnung des Gebiets, in welchem das Streumoment, das zur Azidobande gehört, Komponenten von gleicher Grössenordnung besitzt, ist also von molekularen Dimensionen und es dürfte verfehlt sein, es genau bei der Azidogruppe zu lokalisieren. Die übrigen Molekülteile werden vielmehr durch die Koppelungskräfte veranlasst, Teilstreumomente zur Bande 2900 Å der Azidogruppe zu liefern, und zwar Beiträge, die von derselben Grössenordnung sind wie das Teilstreumoment, das in der Azidogruppe selber liegt. Die wellenmechanische Auffassung, nach der die Streumomente kontinuierlich im Molekül ausgebreitet sind, wird an diesem Bilde, was die in Frage kommenden Abstände und die Winkelung der Streumomente betrifft, sehr wenig ändern. Dagegen dürfte die Grösse der zu erwartenden Koppelung für die wellenmechanische Theorie charakteristisch sein.

Man kann die Frage stellen, welches denn die (ursprünglich ungekoppelt gedachten) in den umgebenden Substituenten liegenden Schwingungen (von fremder Eigenfrequenz) oder kürzer ausgedrückt, welches die fremden Absorptionsbanden sind, die mit unserer Azidobande die besprochene Wechselwirkung eingehen. Die Antwort kann eindeutig dahin gegeben werden, dass dies die sehr starken, im äussersten Ultraviolett (SCHUMANN-Gebiet) liegenden, und nicht etwa die zunächst gelegenen mittelstarken Absorptionsbanden sind. Genau genommen, steht natürlich unsere Bande mit den sämtlichen übrigen Absorptionsbanden in Wechselwirkung, aber es ist wohl anzunehmen, dass diese Wechselwirkung mit einzelnen Banden besonders intensiv ist. Wenn wir der Einfachheit halber annehmen, dass zwei bestimmte Banden (f_1, ν_1 und f_2, ν_2) in Wechselwirkung treten, so lässt sich (loc. cit.) zeigen, dass die eine einen positiven, die andere einen negativen Anisotropiefaktor (g-Wert) erhält, in solcher Weise, dass

$$f_1 g_1 \frac{1}{\nu_1} = -f_2 g_2 \frac{1}{\nu_2}$$

ist. Wenn ν_1 und ν_2 ultravioletten Banden entsprechen, so folgt also [vgl. Formel (17)], dass die eine Bande im Sichtbaren einen positiven, die andere einen negativen Drehungsbeitrag liefert. Nun sehen wir

aber, dass beim Azidomethylamid die Azidobande 2900 Å und die darauf folgende (Carboxylbande) gleichgesinnte Drehungsbeiträge im Sichtbaren liefern. Dies wäre also nicht möglich, wenn diese beiden Banden in speziell enger Wechselwirkung miteinander stehen würden. Es folgt daraus, dass sowohl die schwache Azidobande wie die mittelstarke Carboxylbande ihre Anisotropie nicht einer gegenseitigen Koppelung, sondern der Koppelung mit ganz fremden, im SCHUMANN-Gebiet liegenden Banden verdankt. Es ist naheliegend, ähnliche Verhältnisse auch in anderen Fällen anzunehmen, wo ein direkter Beweis dafür nicht gegeben werden kann. Mit den theoretischen Betrachtungen steht dies insofern in Einklang, als gezeigt wird, dass ein hoher g-Wert bei solchen schwachen Banden zu erwarten ist, die mit sehr starken Banden (grosser f_2-Wert) in Wechselwirkung stehen.

Auf Grund der Summenbeziehung für die Parameter der optischen Aktivität, die allgemein lautet:

$$\sum a_i = \sum \cdot \frac{f_i g_i}{\nu_i} = 0$$

[vgl. Formel (17)], wird man beim Azidopropionsäuredimethylamid voraussagen, dass sich zu den beiden ersten Banden mit negativen a-Werten im weiteren Ultraviolett noch weitere hinzufinden werden mit wesentlich positiven a-Werten, also mit positivem Drehungsbeitrag im Sichtbaren. Die letzteren Beiträge werden aber infolge des grösseren Nenners im Resonanzfaktor [Gleichung (17)] klein sein, so dass der Drehungsbeitrag der ersten zwei, vielleicht drei Absorptionsbanden für die Drehung im Sichtbaren das Ausschlaggebende ist.

Beziehung zu Konfigurationsfragen.

Es wird darum für die Abschätzung der Drehung einer Verbindung im Sichtbaren genügen, die Anisotropie weniger Absorptionsbanden zu kennen. Bei der Ermittlung der Anisotropie der ersten Absorptionsbande (z. B. der Azidobande) ist die Art und Anordnung der übrigen Substituenten massgebend, und es wird dabei hauptsächlich auf deren Verhalten im SCHUMANN-Gebiet ankommen.

Diese Tätigkeit der fremden Substituenten, durch Vermittlung der Koppelung eine ursprünglich dem hervorgehobenen Substituenten zukommende Absorptionsbande mit einem Anisotropiefaktor auszu-

statten, haben wir in einer neulich erschienenen Arbeit[1]) als vizinale Wirkung bezeichnet. Wir würden also behaupten, dass die vizinale Wirkung hauptsächlich eine Wirkung der SCHUMANN-Banden ist.

Ein Vergleich der an der N_3-Bande im Falle des Esters und des Dimethylamids von Azidopropionsäure induzierten Anisotropie wird jetzt gestatten, die vizinale Wirkung der Ester- mit der der Dimethylamidogruppe zu vergleichen.

In Fig. 4 und 5 waren die Drehungen der entsprechend konfigurierten Derivate von Azidopropionsäure wiedergegeben und analysiert. (Ester und Dimethylamid sind aus derselben Säure ohne Möglichkeit WALDENscher Umkehrung hergestellt.) Trotzdem die gefundenen Drehungskurven von Ester und Dimethylamid grundverschieden, sogar im Vorzeichen verschieden sind, ergab die Analyse, dass die Azidobande in den beiden Fällen Anisotropiefaktoren vom selben Vorzeichen erhält, indem ja die Drehungsbeiträge der N_3-Bande im Sichtbaren in beiden Fällen negativ sind.

Eine quantitative Identität der Anisotropiefaktoren ist allerdings, wie gezeigt wurde, nicht vorhanden, so dass wir nur feststellen können: Die vizinale Wirkung der $COOCH_3$-Gruppe und der $CON(CH_3)_2$-Gruppe auf die N_3-Bande erzeugt bei der letzteren eine Anisotropie von je demselben Vorzeichen; die beiden Gruppen sind somit bezüglich der vizinalen Wirkung ihrer SCHUMANN-Banden zu einem gewissen Grade äquivalent. Wie wir weiter unten sehen werden, lässt sich diese Feststellung im Falle der Brompropionsäure wiederholen, und wie in nachfolgenden Arbeiten gezeigt wird, ergibt sich ein ähnliches Bild bei der Jodpropionsäure und der Chlorpropionsäure. Da auch die Säurechloride sich derselben Regel anzuschliessen scheinen, so ergibt sich offenbar die Feststellung, dass die vizinale Wirkung, welche hauptsächlich von den starken SCHUMANN-Banden ausgeht, bei chemisch ähnlich beschaffenen Substituenten in erster Näherung äquivalent ist, dass die vizinale Wirkung eines Substituenten durch kleine chemische Veränderungen, welche daran vorgenommen werden, nicht sehr stark verändert wird. Wie aber gerade das Beispiel von Azidopropionsäureester und Dimethylamid zeigt, ist es durchaus möglich, dass die Anisotropie, die sich an

[1]) W. KUHN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 190. 1930.

den mittelstarken Banden von chemisch (und mit Bezug auf die vizinale Wirkung) ähnlichen Gruppen selber einstellt, durchaus verschieden sein kann. Der Drehungsbeitrag der $COOCH_3$-Gruppe war ja schwach positiv, der der $CON(CH_3)_2$-Gruppe sehr stark negativ gewesen. Der ersten Feststellung ist also sogleich die zweite hinzuzufügen: die Anisotropie, die sich (bei gleichbleibendem Rest des Moleküls) an den schwachen und mittelstarken Banden eines gegebenen Substituenten selber einstellt, ist schon gegen kleine Veränderungen am Substituenten selber äusserst empfindlich.

Dieser Gegensatz dürfte vielleicht in dem folgenden begründet sein: Die sehr starken Banden (SCHUMANN-Banden) sind für die Bindungen, die in der Gruppe vorkommen, charakteristisch und in allen Fällen ähnlicher Bindungen nach Richtung und Grösse praktisch gleich. Daher die Unempfindlichkeit der vizinalen Wirkung (SCHUMANN-Banden) gegen kleine Veränderungen an der Gruppe. Dagegen entsprechen die schwachen Banden eigentlich verbotenen Übergängen (Elektronensprüngen), deren Nichtverschwinden nur gewissen Störungen im Molekül oder in der Atomgruppe zu verdanken ist, und deren Beschaffenheit (Richtungsverteilung des Streumoments → Anisotropiefaktor) daher weitgehend individuell sein wird. Diesem entspricht ja auch die weitgehende Verschiebbarkeit und Beeinflussbarkeit der Intensität dieser schwachen Banden durch Substitutionen, Lösungsmittel usw.

Die beiden Feststellungen dürften in engem Zusammenhang stehen mit Regeln, welche schon von chemischer Seite aufgefunden und für die Herstellung von Konfigurationsbeziehungen zwischen ähnlich gebauten Verbindungen benutzt worden sind (Vergleich sterischer Reihen). Unsere Argumente ordnen sich (bei wissentlicher Übertreibung der Genauigkeit der Aussagen) für den Vergleich etwa von Azidopropionsäure mit Brompropionsäure folgendermassen:

1. Wenn wir den Azidopropionester mit dem Dimethylamid vergleichen, so ist der Drehungsunterschied begründet in der verschiedenen Anisotropie der $COOCH_3$- bzw. $CON(CH_3)_2$-Banden, indem ja die Beiträge der übrigen Substituenten sich bei dem genannten Übergang nicht ändern (Äquivalenz der vizinalen Wirkung der beiden Gruppen). Also:

$$\left.\begin{aligned}&[CH_3CHN_3COOCH_3]-[CH_3CHN_3CON(CH_3)_2]\\&\quad=[COOCH_3]_{N_3}-[CON(CH_3)_2]_{N_3}.\end{aligned}\right\} \quad (a)$$

2. Ganz analog wird der Drehungsunterschied zwischen Brompropionsäureester und dem Dimethylamid wesentlich durch die verschiedene Anisotropie der $COOCH_3$- und $CON(CH_3)_2$-Gruppe bedingt, indem sich wieder die Beiträge der übrigen Substituenten (diesmal unter anderm Br anstatt N_3) beim Übergang nicht ändern:

$$\left.\begin{aligned}[CH_3CHBrCOOCH_3]-[CH_3CHBrCON(CH_3)_2]\\ =[COOCH_3]_{Br}-[CON(CH_3)_2]_{Br}.\end{aligned}\right\} \quad (b)$$

3. Der Drehungsbeitrag der $COOCH_3$-Gruppe dürfte im Falle der Brompropionsäure und der entsprechend konfigurierten Azidopropionsäure je etwa derselbe sein; er ist ja bedingt durch die vizinale Wirkung von H, CH_3 und Br, bzw. von H, CH_3 und N_3; und da Br und N_3 nach Polarität, chemischem Typus und Raumerfüllung als ähnlich zu betrachten sind, können die vizinalen Wirkungen bei analoger Stellung von Br und N_3 als analog betrachtet werden. Also:

$$[COOCH_3]_{N_3}=[COOCH_3]_{Br}. \quad (c)$$

4. In gleicher Weise ergibt sich, dass der Drehungsbeitrag von $CON(CH_3)_2$ bei Brom- und Azidopropionsäuredimethylamid (entsprechender Konfiguration) je derselbe ist:

$$[CON(CH_3)_2]_{N_3}=[CON(CH_3)_2]_{Br}. \quad (d)$$

Folgerung: Es wird der Unterschied der Drehungen von Dimethylamid und Ester bei entsprechend konfigurierter Azido- und Brompropionsäure nach Grösse und Richtung je derselbe sein. Der Unterschied ist ja in den beiden nach (a) und (b) Fällen gleich

$[COOCH_3]_{N_3}-[CON(CH_3)_2]_{N_3}$, bzw. $[COOCH_3]_{Br}-[CON(CH_3)_2]_{Br}$,

was nach (c) und (d) je identisch ist.

Infolge der nur grob näherungsweisen Richtigkeit der benutzten Beziehungen kann natürlich keine quantitative Übereinstimmung, aber doch eine Übereinstimmung in Vorzeichen und Grössenordnung erwartet werden. Die positiv drehenden Ester von Azido- und Brompropionsäure dürften sich demgemäss konfigurativ entsprechen, indem ihre Dimethylamide tatsächlich beide negativ drehen.

In Übertragung auf ähnlich geartete Fälle ergibt sich offenbar: Der Drehungsunterschied

$$\begin{matrix} & R_3 & & & R_3 \\ & | & & & | \\ R_1- & c & -R_4 \text{ minus } R_1 & c & -R_4' \\ & | & & & | \\ & R_2 & & & R_2 \end{matrix}$$

ist nach ungefährer Grösse und der Richtung nach gleich

$$R_1—\overset{\displaystyle R_3'}{\underset{\displaystyle R_2}{c}}—R_4 \text{ minus } R_1\overset{\displaystyle R_3'}{\underset{\displaystyle R_2}{c}}—R_4',$$

wenn R_3 und R_3' bzw. R_4 und R_4' je zwei chemisch ähnlich beschaffene, von R_1, R_2 und R_4, bzw. von R_1, R_2 und R_3 genügend verschiedene Substituenten bedeuten. In Worten: Die Drehungsunterschiede zwischen analogen Derivaten ($R_4 \rightarrow R_4'$) analog gebauter Verbindungen (R_3 und R_3') sind nach ungefährer Grösse und Richtung dieselben. Dies ist eine Regel, welche bereits vor mehreren Jahren von chemischer Seite aufgestellt und besonders von K. Freudenberg als Methode zur Herleitung von Konfigurationsbeziehungen ausgebaut worden ist.

Auf Grund der hier gegebenen Begründung dieser Regel wird man speziell dann mit der Anwendung vorsichtig sein müssen, wenn etwa zwei der Gruppen $R_1 \ldots R_4$ grosse Beträge liefern, die sich dabei ungefähr kompensieren. In diesen Fällen werden nämlich die absoluten Abweichungen der zu (a), (b), (c) und (d) analogen Beziehungen beträchtlich, so dass die bei der Differenzbildung auftretenden kleinen Beträge mit grossen Fehlern behaftet sind.

Es kann vorkommen, dass eine der Gruppen, etwa R_4, einen im Vergleich zu R_1, R_2 und R_3 oder R_3' besonders starken Drehungsbeitrag liefert, dass also die Gruppen R_1, R_2 und R_3, bzw. R_1, R_2 und R_3' nur durch ihre vizinale Wirkung auf R_4, nicht aber durch die Anisotropie ihrer eigenen Banden zur Drehung beitragen. In diesem Falle sind dann die Drehungsvorzeichen von

$$R_1—\overset{\displaystyle R_3}{\underset{\displaystyle R_2}{c}}—R_4 \quad \text{und} \quad R_1—\overset{\displaystyle R_3}{\underset{\displaystyle R_2}{c}}—R_4$$

identisch. Es kann dann schon aus dem Drehungsvorzeichen analog gebauter Verbindungen auf die konfigurativen Beziehungen geschlossen werden. Ein solcher Fall ist dann nahe gelegt, wenn R_4 ein kleiner, direkt am aktiven Kohlenstoffatom gebundener Rest ist, dabei stark und nahe am Sichtbaren absorbiert, während die Absorption der übrigen Substituenten erst sehr weit im Ultravioletten einsetzt. Dieser Fall scheint z. B. bei den Amiden der α-Oxysäuren vorzuliegen (Hudsonsche Regel in der Zuckerchemie). Er ist in Trans.

Farad. Soc. 1930 ausführlicher diskutiert. Auch die sekundären Alkohole und Verbindungen, die sich aus solchen herleiten[1]), dürften diesem Spezialfall angehören.

Eine weitere Diskussion solcher Gesichtspunkte soll demnächst gemeinsam mit K. FREUDENBERG durchgeführt werden.

2. Brompropionsäure und Dimethylamid.

Aus dem Vergleich der Absorptionskurven von α-Brompropionsäureäthylester (Fig. 6) und Dimethylamid (Fig. 7) mit der Absorption von Propionsäureester (Fig. 1) kann man schliessen, dass der dem

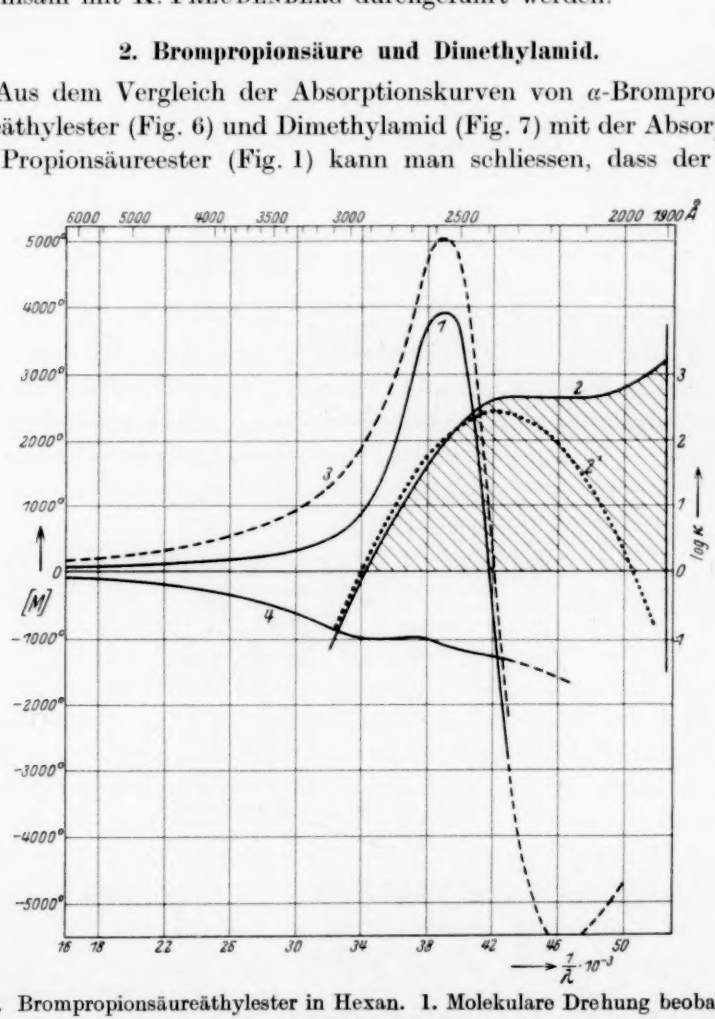

Fig. 6. Brompropionsäureäthylester in Hexan. 1. Molekulare Drehung beobachtet. 2. Absorption beobachtet. 2′. Absorption [Bromidbande, berechnet nach (3)]. 3. Drehungsbeitrag der Bromidbande [berechnet nach (14)]. 4. Drehung beobachtet minus Drehung berechnet nach (14).

[1]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 193 (1930).

Sichtbaren zunächst gelegene Teil des Absorptionsspektrums von Brompropionsäure eine Bromidbande ist. Sie erzeugt beim Ester, wie man aus Fig. 6 sieht, eine starke Drehungsanomalie, deren Maximum erwartungsgemäss etwa bei der Halbwertsstelle der Bromidbande liegt. Das letzte Stück der Kurve ist deshalb gestrichelt gezeichnet, weil hier infolge der starken Absorption so hohe Verdünnungen bei der Bestimmung der Rotation verwendet werden mussten, dass die Absolutwerte jener Drehungen mit Unsicherheiten von etwa 25% behaftet sind. Mit Sicherheit festgestellt ist das Vorhandensein eines Rotationsminimums in der Gegend von 2200 Å.

Für die Berechnung des Drehungsanteils der Bromidbande ist $\lambda_0 = 2370$ Å gesetzt worden. Der dann gemäss (3) entstehende, der weiteren Rechnung zugrunde gelegte „Bromidanteil" der Absorption ist (mit $\varkappa_{max} = 280$, $\Theta = 1{\cdot}05 \cdot 10^{14}$) als Kurve 2′ in Fig. 6 eingetragen. Der Anteil der Bande an der optischen Drehung ist wieder nach Formel (14) berechnet worden mit $[\Phi] = 5000°$ (Kurve 3). Durch Subtraktion dieser Kurve von der empirischen Rotation des Brompropionesters entsteht Kurve 4, aus der auch hier ersichtlich ist, dass die Drehungsanomalie, die durch die Bromidbande ins Molekül gebracht wird, durch (10) richtig erfasst wird. Sie lässt erkennen, dass die Carboxylgruppe, der die nächstfolgende Bande wohl zuzuschreiben ist, einen schwach negativen Drehungsbeitrag liefert. Von der Drehung im Sichtbaren ($[M]_D = 73°$) sind 170°, also 230% der Wirkung der Bromidbande zu verdanken; d. h. es ist der Drehungsbeitrag der Bromidbande allein schon 2·3mal so gross als das Gesamtdrehungsvermögen der Verbindung.

Der f-Wert der Bromidbande ist aus Θ und $\varkappa_{max}$ gemäss Beziehung (16) zu erhalten. Man findet $f = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. Der Anisotropiefaktor bestimmt sich aus dem maximalen Drehungsbeitrag $[\Phi]$ und dem Maximalwert des Absorptionskoeffizienten nach (13) zu $g = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$. Der Bezirk im Molekül, über den das Streumoment der Bromidbande sich mindestens ausbreiten und in dem es gewinkelt sein muss, beträgt nach (18) etwa $d = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm.

In Fig. 7 ist die beobachtete Drehung und Absorption des Brompropionsäuredimethylamids dargestellt und zum Vergleich damit nochmals ein Teil der Absorptions- und Drehungskurve des dem Dimethylamid konfigurativ entsprechenden Esters. Während die Drehung beim Dimethylamid im Sichtbaren etwa dreimal so gross ist wie beim Ester, kehrt sich das Verhältnis im Ultravioletten offensichtlich um, trotzdem

die Absorption im Dimethylamid gegenüber dem Ester nach dem Langwelligen verschoben ist. Der starken Absorption wegen konnte die Dimethylamidkurve nicht weiter als wie aus der Figur ersichtlich ist, verfolgt werden.

Die Vermessung der Absorptionskurve im weiteren Ultraviolett ergibt beim Dimethylamid (im Gegensatz zum Ester) einen weiteren fast geradlinigen Anstieg, so dass es also nicht möglich ist, die Bromidbande so wie beim Ester von der Gesamtabsorption der Verbindung abzuspalten. Die Bromidbande ist gewissermassen von der $CON(CH_3)_2$-Bande assimiliert worden.

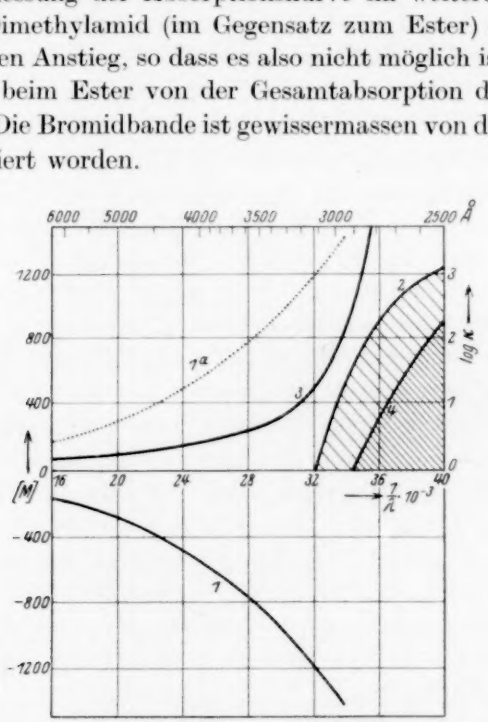

Fig. 7. 1. Drehung von Brompropionsäuredimethylamid in Hexan. 1a. Spiegelbild zu Kurve 1. 2. Absorption des Dimethylamids in Hexan. 3. Drehung des (1 konfigurativ entsprechenden) Brompropionsäureesters. 4. Absorption des Esters.

Wir möchten den Grund für den flauen Anstieg der Drehung beim Dimethylamid vorläufig darin suchen, dass der erste, im Langwelligen gelegene Teil der Absorptionsbande noch wesentlich Bromidanteil ist, und genau wie beim entsprechenden Ester einen positiven Drehungsbeitrag liefert. Beim Dimethylamid der Chlorpropionsäure, wo die Verhältnisse im übrigen ganz analog liegen, konnte nämlich, wie noch im Gang befindliche Messungen von Fräulein Dr. Wolf zeigen, sogar ein Anhalten und Wiederzurücksinken des Drehungsbetrags im Innern des Absorptionsgebiets beobachtet werden.

Wenn somit auch der Anisotropiefaktor der Bromidabsorption beim Ester und Dimethylamid der Brompropionsäure recht wahrscheinlich dasselbe Vorzeichen besitzt, so ist doch offenbar ein quantitativer Unterschied vorhanden in dem Sinne, dass der Anisotropiefaktor beim Ester grösser ist als beim Dimethylamid. Wenn wir das vergleichen mit den Feststellungen, die bei der Azidopropionsäure gemacht wurden, so sehen wir, dass in beiden Fällen beim Übergang vom Ester zum Dimethylamid eine Verschiebung des Anisotropiefaktors der N_3- bzw. *Br*-Bande erfolgt in dem Sinne, dass der Faktor stärker negativ, bzw. weniger stark positiv wird. Die benachbarte, stark negative Dimethylamidobande scheint also den Anisotropiefaktor der schwächeren Nachbarban den gewissermassen ein Stück weit mit nach dem Negativen zu nehmen. Inwiefern es sich hier um eine allgemein gültige Korrektion an den oben für die erste Näherung gemachten Feststellungen handelt, können wir auf Grund der bisherigen Messungen noch nicht entscheiden.

Anisotropiefaktor und Intensität der Banden. Grösse der Koppelungskräfte.

Es ist wiederholt betont worden, dass schwache Banden vorzugsweise mit grossen Anisotropiefaktoren ausgestattet sind, so dass z. B. der Drehungsbeitrag der Bromidbande ($f = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$) im Sichtbaren beim Brompropionsäureester schon 2·3mal so gross war wie die gesammelten Drehungsbeiträge der sämtlichen, etwa 10^4mal stärkeren Absorptionsbanden des Moleküls.

Eine Verbindung mit einer Absorptionsbande von der Stärke $f = 10$ bei $\lambda_0 = 2400$ Å. mit einem Anisotropiefaktor $g = 0{\cdot}03$, würde für gelbes Licht ein Drehungsvermögen besitzen von $[M]_D = 1{\cdot}4 \cdot 10^6$ Grad. Würde dieselbe Bande etwa schon im Blauen liegen, so wäre $[M]_D = 13 \cdot 10^6$ Grad. Da es solche Verbindungen nicht gibt, haben wir zu schliessen, dass grosse Anisotropiefaktoren nur bei schwachen Banden vorkommen können.

Wir haben bisher etwa 20 Verbindungen im Ultraviolett untersucht und finden, dass von 7 untersuchten Banden mit $f < 10^{-3}$ 5 Banden g-Werte von $0{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ oder grösser besitzen, während bei etwa 15 untersuchten Banden mit $f > 10^{-2}$ ohne Ausnahme $g < 10^{-3}$ war. $f < 10^{-2}$ ist also eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, damit $g > 10^{-2}$ sei.

Es lässt sich hieraus ein Schluss ziehen mit Bezug auf die Abhängigkeit der Koppelungskräfte von der Intensität der in Wechsel-

wirkung tretenden Banden. Dies soll am loc. cit. behandelten Beispiel von zwei senkrecht zueinander schwingenden gekoppelten Resonatoren gezeigt werden:

Man möchte zunächst annehmen, dass die Koppelungskoeffizienten k_{12} [Gleichung (8), S. 19, loc. cit.] proportional der Ladungsstärke e_1 und e_2 der gekoppelten Teilchen seien, also

$$k_{12} = A\, e_1 e_2,$$

wo A eine vom Abstand der Teilchen, aber nicht von den Ladungen abhängige Grösse wäre.

Wenn nach loc. cit., S. 32 $\frac{e_1^2}{m_1} = \frac{e^2}{m} f_1$; $\frac{e_2^2}{m_2} = \frac{e^2}{m} f_2$ gesetzt wird, so wird offenbar in (9, 2 loc. cit.) $k'_{12} = A \cdot \sqrt{f_1 f_2}$. Der Anisotropiefaktor der Schwingung wird nach (41) und (42) loc. cit. unter Berücksichtigung einer Korrektur $\left(\text{Faktor } \frac{1}{2}, \text{ nach Gleichung (18) dieser Arbeit}\right)$ gleich

$$g_1 = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{f_1 f_2}\, \frac{\sin\alpha \cos\alpha}{f_1 \cos^2\alpha + f_2 \sin^2\alpha},$$

wo $\sin\alpha$ und $\cos\alpha$ für den Fall kleiner Koppelung (den wir voraussetzen dürfen) aus (9, 7 loc. cit.) zu bestimmen ist, so dass kommt:

$$g_1 = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{f_1 f_2}\, A\, \frac{\sqrt{f_1 f_2}}{f_1} = \frac{4\pi d}{\lambda} A f_2.$$

Dies heisst: Der Anisotropiefaktor g_1 einer hervorgehobenen Bande wäre nicht von der Stärke f_1 der Bande selber abhängig, sondern nur von der Stärke f_2 der Bande, mit welcher sie in Wechselwirkung tritt. Da starke Banden ebenso leicht wie schwache Banden mit anderen in Wechselwirkung treten können, würde das bedeuten, dass grosse Anisotropiefaktoren mit gleicher Wahrscheinlichkeit bei starken wie bei schwachen Banden anzutreffen wären. Dies ist, wie wir sahen, auf Grund der experimentellen Befunde nicht der Fall. Wenn dagegen k'_{12} von f_1 und f_2 nicht abhängt, so wird, wie man sofort sieht, g_1 proportional $\sqrt{\frac{f_1}{f_2}}$, was mit den Versuchen verträglich ist.

Die Koppelungskraft muss also von der Stärke der Resonatoren (Intensität der Banden) nahezu unabhängig sein. Dies bedeutet, dass es theoretisch (auch wellenmechanisch) nicht möglich ist, den Anisotropiefaktor auch nur grössenordnungsmässig auf Grund eines Molekülmodells mit elektrodynamisch gekoppelten Resona-

toren zu berechnen, wenigstens solange man nicht hohe Ordnungen (Quadrupolmomente usw.) der Wechselwirkungsglieder berücksichtigt.

Für die numerischen Werte der Koppelungskoeffizienten erhalten wir bei Azidopropionsäuredimethylamid die folgende Abschätzung: Wir haben für die N_3-Bande ($\lambda = 2900$ Å) nach (12′ loc. cit.)

$$k'_{11} = \omega_1^{0\,2} = 4\pi^2 \nu_1^{0\,2} = 4{\cdot}2 \cdot 10^{31};$$

die Bande, mit der sie in Wechselwirkung tritt, habe $f_2 = 1$, $\lambda_2 = 1800$ Å, so dass

$$k'_{22} = \omega_2^{0\,2} = 4\pi^2 \nu_2^{0\,2} = 10{\cdot}9 \cdot 10^{31}.$$

Damit das Maximum des Anisotropiefaktors erreicht werden kann, erhalten wir nach loc. cit., S. 33 die Bedingung

$$\frac{k'_{12}}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}} = \sqrt{\frac{f_1}{f_2}} = \sqrt{4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}} = 2{\cdot}17 \cdot 10^{-2}; \quad k'_{12} = 1{\cdot}44 \cdot 10^{30}.$$

Die Koppelungskraft k'_{12} ist also etwa 30mal kleiner als die normale Bindungskraft k'_{11}. Wenn diese Koppelungskraft das einzig wirksame Prinzip wäre, um unsere Bande aus der eigentlichen „Nullage" zu verschieben (etwa Azidopropionsäuredimethylamid gegen Äthylazid), so erhalten wir als zu erwartende Verschiebung nach (12′ loc. cit.):

$$\omega_1^{0\,2} - \omega_1^2 = \frac{k'^2_{12}}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}} = \frac{f_1}{f_2}(\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2});$$

$$\frac{\nu_1^0 - \nu_1}{\nu_1} \simeq \frac{f_1}{f_2} \frac{\nu_1^{0\,2} - \nu_2^{0\,2}}{2\nu_1^{0\,2}} = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-4}.$$

Dies würde in der Gegend von 3000 Å einer Verschiebung der Bande um etwa 1 Å entsprechen. Der Unterschied in der Lage der Azidobande von Ester und Dimethylamid der Azidopropionsäure beträgt 70 Å. Die Koppelungskraft, die nötig ist, um die optische Aktivität der Verbindung zu begründen, erklärt also nur etwa den hundertsten Teil der tatsächlich vorkommenden Verschiebung der Absorptionsbanden. Das bedeutet, dass ein Parallelismus zwischen Verschiebung der Absorptionsbanden und vizinaler Wirkung nicht vorhanden zu sein braucht, wenn es auch nahe liegt, nach einem derartigen Zusammenhang zu suchen.

Zusammenfassung.

Verbindungen, welche die N_3-Gruppe im Molekül enthalten, besitzen eine für diese Gruppe charakteristische Absorptionsbande bei etwa 2900 Å. Die Form dieser, wie überhaupt vieler Absorptionsbanden auch anderer Stoffe, ist angenähert durch eine Fehlerkurve gegeben: $\varkappa = \varkappa_{\max} e^{-\left(\frac{\nu_0 - \nu}{\theta}\right)^2}$. Für diese Normalform des Absorptionsverlaufs wird auf Grund früher gefundener Beziehungen der innerhalb und ausserhalb der Bande zu erwartende Drehungsverlauf durch Integration ermittelt.

Die Abweichung von den zur Darstellung der Rotationsdispersion sonst oft verwendeten DRUDEschen Formeln liegt in Übereinstimmung mit Ergebnissen früherer Autoren in dem Sinne, dass bei Verwendung der DRUDEschen Formeln die berechneten Absorptionsstellen den wirklichen Banden gegenüber nach Rot verschoben sind.

Auf Grund des Drehungsverlaufs im Innern der Absorptionsbande lässt sich der Drehungsbeitrag der Azidobande innerhalb und ausserhalb des Absorptionsgebiets angeben. Trotzdem die Azidobande ($f \simeq 4 \cdot 10^{-4}$) nur etwa den 10^{-5}. Teil der gesamten optischen Absorption der Verbindung darstellt, trägt sie beim Azidopropionsäureester etwa 45%, beim Dimethylamid etwa 23% zur optischen Drehung im Gelben bei. Ebenso gibt die Bromidbande des Brompropionsäureesters ($f = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$) einen Drehungsbeitrag, der 2·3mal so gross ist wie das Gesamtdrehungsvermögen der Verbindung.

Der Vergleich des Drehungsbeitrags mit der Intensität der Bande ergibt für den Anisotropiefaktor g und für den Bereich d, über den die Eigenschwingung der betreffenden Bande im Innern des Moleküls ausgedehnt und gewinkelt sein muss:

N_3-Bande von Acidopropionsäureester	$g = 0{\cdot}65 \cdot 10^{-2}$	$d = 2{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ cm
N_3-Bande von Acidopropionsäuredimethylamid	$g = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$	$d = 11 \cdot 10^{-8}$ cm
Br-Bande von Brompropionsäureester	$g = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$d = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ cm
Br-Bande von Brompropionsäuredimethylamid	$g =$ positiv	
$COOCH_3$-Bande von Acidopropionsäureester . . .	Drehungsbeitrag	schwach positiv
$COOCH_3$-Bande von Brompropionsäureester . . .	„	negativ
$CON(CH_3)_2$-Bande von Acidopropionsäuredimethylamid	„	stark negativ
$CON(CH_3)_2$-Bande von Brompropionsäuredimethylamid	„	„ „

Aus diesen und ähnlichen Daten folgt: Die vizinale (in fremden Substituenten Anisotropie erzeugende) Wirkung ist für chemisch ähnliche Substituenten in erster grober Annäherung äquivalent. Sie

ist eine Wirkung der starken SCHUMANN-Banden und gegen kleine Veränderungen der Gruppe wenig empfindlich.

Die Anisotropie, die sich an den schwachen Banden eines Substituenten einstellt, ist gegen kleine Veränderungen der Gruppe sehr empfindlich.

Die Bedingung $f < 10^{-2}$ erweist sich als notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung dafür, dass $g > 10^{-2}$ wird. Die Existenz einer solchen Bedingung zeigt, dass die zwischen den Banden wirksamen Koppelungskräfte von der Stärke der Banden unabhängig sind, also nicht von den Dipol-, sondern von den Quadrupol- und höheren Momenten der Resonatoren vermittelt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Mittel, die sie für die vorliegende Untersuchung gewährt hat, zu Dank verpflichtet. Der präparative Teil der Arbeit, d. h. die Darstellung der zur Untersuchung verwendeten Stoffe, ist von Prof. FREUDENBERG und dessen Mitarbeitern, besonders von Fräulein I. BUMANN, geleistet worden. Die Frage nach dem Konfigurationszusammenhang von Azido- und Brompropionsäure ist zu Anfang der Untersuchung von Prof. FREUDENBERG aufgeworfen worden. Sie ist im Vorigen gestreift worden und soll zusammen mit dem Präparativen an anderer Stelle in weiterem Zusammenhang besprochen werden.

Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall.

Von

E. H. Riesenfeld und E. Wassmuth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 4. 30.)

Es wurde versucht, hochkonzentriertes Ozon durch Erwärmung oder durch Belichtung zur Explosion zu bringen und unter Berücksichtigung der erhaltenen Befunde den thermischen und photochemischen Ozonzerfall kinetisch zu deuten.

Alle früheren Arbeiten[1]) gaben ein sehr widerspruchsvolles Bild über den Verlauf des thermischen Ozonzerfalls. Aufklärung hierüber erbrachte zuerst die Untersuchung von RIESENFELD und BOHNHOLTZER. Durch diese wurde der Nachweis erbracht, dass der Zerfall in verdünntem Ozon überwiegend monomolekular, in konzentriertem dagegen bimolekular verläuft, und dass man die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit im ganzen Konzentrationsgebiet durch die Übereinanderlagerung dieser beiden Reaktionen erklären kann. Es wurde auch bereits nachgewiesen, dass die widerspruchsvollen Angaben früherer Autoren daher stammen, dass dieselben meist im Übergangsgebiete gearbeitet haben, und dass daher je nach den Verhältnissen bei ihnen bald die monomolekulare und bald die bimolekulare Reaktion überwog.

Während der Zerfall des konzentrierten Ozons durch diese Versuche weitgehend geklärt war, sollte die Entscheidung, ob die monomolekulare Reaktion eine Wand- oder homogene Gasreaktion ist, durch eine in Gemeinschaft mit SCHUMACHER angestellte Untersuchung erbracht werden[2]). Da die erzielten Ergebnisse aber keinen sicheren Entscheid über die gestellte Frage lieferten, so nahmen SCHUMACHER und SPRENGER die Untersuchung in dieser Richtung wieder auf[3]). In ihrer Arbeit wird der experimentelle Nachweis geführt, dass bei

[1]) Von den Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im folgenden angeführt als R. u. B.: RIESENFELD und BOHNHOLTZER, Z. physikal. Ch. **130**, 241. 1927. R. u. SCH.: RIESENFELD und SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. **138**, 268. 1928. R. u. W.: RIESENFELD und WASSMUTH, Z. physikal. Ch. **143**, 397. 1929. SCH. u. SP.: SCHUMACHER und SPRENGER, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 446. 1930. [2]) R. u. SCH., S. 268. [3]) Sch. u. Sp.

Verwendung grösserer Gefässe als bisher benutzt wurden[1]), auch in dem Konzentrationsgebiete, in welchem nach früheren Arbeiten der monomolekulare Ozonzerfall den bimolekularen übersteigt, unter diesen Bedingungen der Reaktionsverlauf rein bimolekular ist. Dadurch ist wahrscheinlich gemacht, dass der monomolekulare Zerfall durch die Gefässwandungen hervorgerufen, also eine heterogene Reaktion ist.

Zur Erklärung der bimolekularen Reaktion greifen SCHUMACHER und SPRENGER auf die schon von BELTON, GRIFFITH und MACKEOWN[2]) diskutierte Annahme zurück, dass unter Berücksichtigung von drei inneren Freiheitsgraden der Ozonmolekel die Zahl der aktivierten Molekeln immer ausreicht, die experimentell gefundene Geschwindigkeit zu erklären. Diese Erklärung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit war auch bereits in der SCHUMACHER bekannten Dissertation des einen von uns[3]) angeführt worden. Wir sind auf diese Erklärung in unserer Publikation in dieser Zeitschrift[4]) nur deshalb nicht eingegangen, weil verschiedene, im folgenden mitgeteilte Gründe dagegen sprechen.

Sollten kritische Freiheitsgrade die Ursache des Ozonzerfalls sein, so müssen sich diese durch anomal hohe Werte der spezifischen Wärme bemerkbar machen. Dies ist aber nach den Beobachtungen von RICHARZ[5]) bei Zimmertemperatur nicht der Fall. Die Analogie im Verlauf der spezifischen Wärmen anderer dreiatomiger Gase lässt zunächst nicht das Auftreten solcher Anomalien bei den Temperaturen, bei denen in den angeführten Untersuchungen der Ozonzerfall gemessen wurde, erwarten[6]).

Wenn die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade zur Erklärung des bimolekularen Ozonzerfalls herangezogen werden soll, so muss man verlangen, dass der Zerfall auch durch Bestrahlung mit ultrarotem Licht angeregt wird. Denn Ozon besitzt im ultraroten Gebiete mehrere starke Absorptionsbanden, z. B. bei 4·7 und bei 9·5 μ, die offenbar durch Atomschwingungen in der Molekel hervorgerufen sind. Nun hat aber HIBBEN[7]) bereits festgestellt, dass Ozon

[1]) Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen betrug bei früheren Untersuchungen zwischen 20 und 0·8, bei den Versuchen von SCHUMACHER und SPRENGER etwa 0·3. [2]) J. chem. Soc. Lond. 2, 3164. 1926. [3]) ERHARD WASSMUTH, Diss., Berlin 1929. [4]) R. u. W. [5]) RICHARZ, Ann. Physik [4] **19**, 639. 1906. Vgl. auch MAX MÖLLER, Das Ozon, S. 10. Braunschweig 1921. [6]) ARNOLD EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 102. Leipzig 1930. [7]) HIBBEN, Pr. Nat. Acad. Washington, August **1927**. J. Am. chem. Soc. **50**, 939. 1928.

durch Bestrahlung mit ultrarotem Lichte nicht merklich zum Zerfall gebracht werden kann.

Ein weiteres Argument, das eher gegen als für die von SCHUMACHER und SPRENGER bevorzugte Erklärung spricht, ist die Reaktionsbeeinflussung durch indifferente Gase. Eine anschauliche Erklärung hierfür konnten die Autoren auf Grund ihrer Vorstellung über den Reaktionsverlauf nicht geben. Man wird daher zu dieser erst dann greifen, wenn andere Erklärungsversuche versagen.

Dies trifft aber für den bimolekularen Ozonzerfall durchaus nicht zu. Derselbe lässt sich vielmehr recht gut als Kettenreaktion deuten und die Einwendungen, die SCHUMACHER und SPRENGER gegen diese von uns vorgeschlagene Erklärung des Reaktionsmechanismus[1]) vorbringen, scheinen uns nicht das Gewicht zu haben, das sie ihnen beilegen[2]). Wir hatten angenommen, dass die beim Ozonzerfall entstehenden Sauerstoffmolekeln die Zerfallsenergie behalten und sie entweder unmittelbar oder durch Vermittlung anderer Sauerstoffmolekeln auf Ozonmolekeln übertragen, welche hierdurch die zum Zerfall erforderliche Aktivierungswärme erhalten. Die lange Lebensdauer der aktivierten Sauerstoffmolekeln kann dadurch erklärt werden, dass dieselben die Aktivierungswärme in solcher Form, etwa als innere Energie der Molekel, tragen, dass sie sie nur in ungeteiltem Zustande durch Strahlung oder Stoss, und zwar nur an Sauerstoff- oder Ozonmolekeln und nicht an zugesetzte Gase weiterzugeben vermögen. In diesem Falle ändert sich durch Veränderung des Sauerstoffdrucks nichts an der Energieverteilung. Es wird also die Zerfallsgeschwindigkeit, wie wir experimentell gefunden haben[3]), von der Sauerstoffkonzentration unabhängig, und weiterhin erklärt sich auch, dass indifferente Gase nicht hemmend wirken.

Eine prinzipiell ähnliche spezifische[4]) Energieübertragung, dass das energiereiche Reaktionsprodukt seine Energie nur auf die Molekeln des reagierenden Stoffes und nicht an indifferente Gase abgibt, ist in allen den Fällen angenommen worden, in denen man der Deutung

[1]) R. u. W., S. 431. [2]) HINSHELWOOD (The Kinetiks of Chemical Change in Gaseous Systems, 2. Aufl., S. 102. Oxford 1929) diskutiert die Annahme, dass die inneren Freiheitsgrade des Ozons zu berücksichtigen sind und die Hypothese einer Kettenreaktion, ohne sich für eine der beiden Ansichten zu entscheiden. Die Untersuchungen von R. u. W. und SCH. u. SP. waren ihm allerdings bei der Abfassung der zweiten Auflage noch nicht bekannt. [3]) R. u. W. S. 408 u. 420. [4]) Siehe hierzu HINSHELWOOD, loc. cit., S. 185.

des Reaktionsverlaufs eine Energiekette zugrunde legt. Zum ersten Male wurde diese Auffassung angewandt durch BODENSTEIN[1]) auf seine damalige Erklärung der photochemischen Chlorknallgasreaktion. Weiter ausgeführt wurde sie durch CHRISTIANSEN und KRAMERS[2]) in der Anwendung auf monomolekulare Reaktionen, im besonderen auf Stickstoffpentoxyd. Nach BODENSTEINS Auffassung[3]) sitzt die Energie als innere Energie auf dem Reaktionsprodukt, das sie nur dann abgeben kann, wenn gewissermassen „eine Resonanz zwischen Sender und Empfänger" besteht, oder anders ausgedrückt, wenn die Energie als Oszillationsenergie[4]) aufgenommen werden kann.

SCHUMACHER und SPRENGER bemängeln, dass wir keine Erklärung für das Abbrechen der Kette gegeben haben. Solche Erklärungen lassen sich erbringen, haben allerdings etwas hypothetisches. Eine Erklärung für das Abbrechen der Kette gibt z. B. die Annahme, dass beim Zusammenstoss zweier aktivierter O_2-Molekeln dieselben durch die Veränderung in der Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade in einen zur Aktivierung des Ozons ungeeigneten Zustand kommen, und dass nunmehr die Energie in kinetische verwandelt wird. Das Gleiche tritt, wie wir zur Erklärung der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck annehmen, auch dann ein, wenn ein Dreierstoss mit einer gewöhnlichen O_2-Molekel stattfindet.

Zur Erklärung der reaktionsbeschleunigenden Wirkung der indifferenten Gase kann man annehmen, dass bei gleichzeitigem Zusammenstoss zweier energiereicher O_2-Molekeln mit einer Molekel des indifferenten Gases gelegentlich Energie von beiden Molekeln als innere Energie auf die indifferente Molekel übergeht. Diese Energie wird von der indifferenten Molekel beim Zusammenstoss mit Ozonmolekeln an diese weitergegeben. Die Fähigkeit der indifferenten Molekel Energie zu übernehmen und sie dann auf Ozon zu übertragen, wird um so grösser sein, je grösser die Zahl ihrer Freiheitsgrade ist. Tatsächlich geht auch die Reihenfolge in der reaktionsbeschleunigenden Wirkung der indifferenten Gase He, Ar, N_2 und CO_2 mit der Zahl der Freiheitsgrade parallel, was das von uns gewählte Bild bestätigt[5]).

---

[1]) BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **22**, 53. 1916. [2]) CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Ch. **104**, 451. 1923. [3]) Ber. Berl. Akad. **29**, 491. 1928. [4]) LONDON, Leipziger Vorträge **1928**, 59. [5]) Man kann auch beim Zusammenstoss zweier aktivierter O_2-Molekeln die intermediäre Bildung einer O_4-Molekel annehmen (LEWIS, J. Am. chem. Soc. **46**, 2027. 1924). Diese Reaktion kann nur

Der thermische Zerfall wird nach dem Gesagten durch die folgenden Gleichungen beschrieben[2]):

$$O_3^* + O_3 = 3\,O_2^* \quad (1)$$
$$O_2^* + O_3 = O_3^* + O_2 \quad (2)$$
$$O_2^* + O_2^* = 2\,O_2^{\rightarrow}\ ^3) \quad (3)$$
$$O_2^* + O_2^* + O_2 = 3\,O_2^{\rightarrow} \quad (4)$$
$$O_2^* + O_2^* + M = 2\,O_2 + M^* \quad (5)$$
$$M^* + O_3 = M + O_2^*. \quad (6)$$

Für das Vorhandensein einzelner energiereicher Molekeln im reagierenden Ozon und für die Tatsache, dass deren Energie auf andere Molekeln übertragen werden kann, wie wir es zur Erklärung des Reaktionsmechanismus annehmen, spricht die Beobachtung von SMYTH[4]), dass langsame Elektronen, die in das Reaktionsgemisch eingestrahlt werden, eine Beschleunigung erfahren, wobei sie Energiebeträge von 12, 40 und 100 kcal pro Mol aufnehmen. Der mittlere dieser Werte entspricht etwa der Aktivierungswärme des Ozons.

Die Tatsache, dass ein Einfluss der Wand auf den homogenen Ozonzerfall bei langsam verlaufender Reaktion bisher nicht beobachtet wurde[5]), erklären wir uns dadurch, dass die Kettenlänge bei unserer Reaktion nicht so gross ist, wie bei den stark wandabhängigen Reaktionen, und dadurch, dass beim Ozonzerfall ein erheblicher Prozentsatz der Stösse der energiereichen Sauerstoffmolekeln an der Wand, wie bei Zusammenstössen mit indifferenten Molekeln, elastisch ist. Dass aber andererseits ein Wandeinfluss vorhanden ist, konnten wir bei schnell verlaufendem Zerfall daran feststellen, dass die Ozonverpuffung durch Einschaltung von engen Kapillaren, durch Glasfilter usw. abgebremst werden kann.

---

durch einen Dreierstoss erfolgen. Die Fortpflanzung der Kette findet auch in diesem Falle dadurch statt, dass die bei der Bildung der O_4-Molekel gleichzeitig entstehende angeregte Molekel des indifferenten Gases ihre Energie auf Ozon übertragen und dieses dadurch anregen kann.

[1]) Die mit bezeichneten Molekelarten bedeuten angeregte Molekeln, die mit $\rightarrow$ bezeichneten Molekelarten enthalten kinetische Energie, die verteilt wird; M bedeutet Molekel eines indifferenten Gases. [2]) Weitere Beispiele dafür, dass gleichartige Molekeln aufeinander besonders desaktivierend wirken, einander in „Mitleidenschaft" ziehen, siehe HINSHELWOOD, Leipziger Vorträge **1928**, 54. [3]) SMYTH, Pr. Nat. Acad. Washington **11**, 679. 1925. Siehe auch KISTIAKOWSKY, Photochemical Processes, S. 173. New York 1928. [4]) SCH. u. SP., S. 454. SCHUMACHER und SPRENGER halten diese Tatsache für ein Argument gegen die Annahme einer Kette.

Ganz besonders spricht für die von uns vertretene Annahme einer Kettenreaktion bei der homogenen, thermischen Ozonzersetzung die Tatsache, dass dieselbe in gewissen Fällen explosiv verläuft[1]). Die Anregung zum explosiven Zerfall kann durch homogene wie durch heterogene Katalyse gegeben werden. Bei Anwesenheit irgendwelcher Katalysatoren lässt sich darüber, bei welcher Temperatur Ozon explodieren wird, nichts voraussagen. Wenn man jedoch Katalysatoren ausschliesst, dann zeigt hochkonzentriertes Ozon eine überraschende Beständigkeit. Das geht aus dem folgenden, einfachen Versuch hervor.

Acht Glaskügelchen von etwa 1 bis 2 cm Durchmesser wurden mit Ozon von 2 bis 3 Atm. unter Innehaltung grösster Sauberkeit (das Glas der Kügelchen war bei ihrer Herstellung vollständig geschmolzen und auf Rotglut erhitzt worden; sie wurden an die Apparatur angeschmolzen) gefüllt[2]). Diese Kügelchen wurden durch Eintauchen in Wasserbäder zwischen 20° und 100° schnell erwärmt, und jedesmal 3 Minuten bei der betreffenden Temperatur gelassen. Keines der Kügelchen explodierte unterhalb von 90°, nur einige von besonders hoher Ozonkonzentration zwischen 90° und 100°.

Die Wandkatalyse, die bei tieferer Temperatur überwiegt, hatte also bei diesen Versuchen keine Explosion zur Folge gehabt. Der Befund, dass diese erst in einem Temperaturgebiet einsetzt, in dem die bimolekulare Reaktion kraft ihres grösseren Temperaturkoeffizienten schon zu überwiegen beginnt, spricht sicherlich dafür, dass die homogene Reaktion direkt in die Explosion ausarten kann.

Der Befund von SCHUMACHER und SPRENGER, dass die monomolekulare Reaktion unter den von ihnen eingehaltenen Versuchsbedingungen um etwa eine Grössenordnung kleiner als die von uns und anderen Autoren gemessene ist, steht durchaus im Einklang mit der von uns vorgeschlagenen Deutung[3]), dass irgendein Fremdstoff die monomolekulare Reaktion auslöst. Als wir diese Erklärung gaben, liessen die vorliegenden Versuche nicht unterscheiden, ob die Katalyse der monomolekularen Reaktion im Innern der Gasphase oder an der Wand der Reaktionsgefässe vor sich geht[4]). Nimmt man letzteres für erwiesen an[5]), so kommt man ohne die Annahme einer

[1]) Explosiv verlaufende Vorgänge finden Deutung als Kettenreaktionen z. B. durch CHRISTIANSEN und KRAMERS (loc. cit., S. 465) und SEMENOFF (Z. Physik **48**, 571. 1928). [2]) RIESENFELD und SCHWAB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2091. 1922. [3]) R. u. W., S. 428. [4]) R. u. SCH., S. 284. [5]) SCH. u. SP., S. 452.

Kettenreaktion aus. Der hemmende Einfluss der indifferenten Gase erklärt sich dann, wie wir bereits ausgeführt haben[1]), durch ihre Adsorption an der Wand, durch welche die reaktionsauslösenden Stellen bedeckt werden. Damit steht in Übereinstimmung, dass die hemmende Wirkung der Gase mit ihrer kritischen Temperatur ansteigt. Hinzu kommt noch die hemmende Wirkung der indifferenten Gase auf den Diffusionsvorgang.

Dass im Gegensatz zur bimolekularen, thermischen Reaktion die Lichtreaktion bei niedriger Ozonkonzentration und kleinen Drucken in überwiegendem Masse aus Primärprozessen besteht, dafür sprechen die Versuchsergebnisse von WARBURG[2]) und KISTIAKOWSKY[3]), dass pro 1 Lichtquant 2 Molekeln Ozon umgesetzt werden. Für die Reaktion im ultravioletten Licht nahm WARBURG den folgenden Reaktionsmechanismus an[4]):

$$O_3 + \mathrm{E} = O_3^* \tag{9}$$

$$O_3^* = O_2 + O \tag{10}$$

$$O + O_3 = 2\,O_2. \tag{11}$$

Die gleiche Reaktionsfolge kann man jetzt auch für die von KISTIAKOWSKY beobachtete Ozonzersetzung im roten Lichte annehmen, da hierfür eine Energie von 40 kcal zur Verfügung steht. Nach den neuesten Bestimmungen der Dissoziationswärme des Sauerstoffs[5]) sind für die Reaktion:

$$O_3 = O_2 + O$$

nur 25 bis 29 kcal erforderlich, vorausgesetzt, dass dieser Vorgang keiner grossen Aktivierungswärme bedarf.

Das EINSTEINsche Gesetz gilt jedoch nur als Grenzgesetz für sehr kleine Drucke[6]). Bei grösseren Ozonkonzentrationen

---

[1]) R. u. W. S. 428. [2]) WARBURG, Ber. Berl. Akad. **1913**, 644. [3]) KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **117**, 337. 1925. [4]) Für das Eintreten der Reaktion (10) ist ein erfolgreicher Stoss der O_3^*-Molekel mit irgendeiner anderen Molekelart erforderlich, nämlich $O_3^* + M = O_2 + O + M$. Beim Zusammenstoss einer optisch angeregten O_3-Molekel mit einer anderen Molekel findet also keine Umwandlung in kinetische Energie statt. Ein Analogon hierfür bietet z. B. die mit der Quantenausbeute 2 erfolgende Sensibilisation des Ozonzerfalls durch Chlor (BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **120**, 136. 1926). [5]) KONDRATJEW, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 70. 1930. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. [6]) KISTIAKOWSKY, loc. cit., S. 348.

werden grössere Quantenausbeuten erzielt. Gleichzeitig besitzt diese Reaktion einen mehr als Eins betragenden Temperaturkoeffizienten[3]), was beides dafür spricht, dass in konzentriertem Ozon zu der rein photochemischen Reaktion Folgereaktionen hinzukommen, wie dies schon früher vielfach angenommen wurde[4]).

Am einfachsten erscheint uns die Deutung, dass durch Licht aktivierte O_3-Molekeln mit anderen zusammenstossen, hierbei energiereiche Sauerstoffmolekeln bilden:

$$O_3^* + O_3 = 3\,O_2^* \tag{12}$$

und dass diese dann, wie bei der thermischen Reaktion (1), Folgereaktionen und so den Mehrumsatz verursachen. Da die beobachtete Quantenausbeute in allen Fällen 2 nur wenig übersteigt, müssen wir die Annahme machen, dass solche Folgereaktionen auch in konzentriertem Ozon selten eintreten[5]). Man sollte nun verlangen, dass das Eintreten dieser Folgereaktionen der O_3-Konzentration proportional ist. Diese Annahme stimmt gut mit den Beobachtungen Kistiakowskys überein, denn die auf Grund derselben berechnete Konstante

$$k_1' = \frac{\frac{dp}{dt}}{I_{\text{abs}} \cdot [O_3]}$$

gibt, wie die folgende Tabelle zeigt, im Gebiet des konzentrierten Ozons bei kleinen Drucken die Beobachtungen wesentlich besser wieder als die von Kistiakowsky aufgestellte Konstante

$$k_1 = \frac{\frac{dp}{dt} \cdot [O_2]}{I_{\text{abs}} \cdot [O_3]^{1/2}},$$

die andererseits die Versuche bei hohen Drucken recht gut wiedergibt.

Damit sind also bei kleinen Drucken zwei Grenzfälle festgestellt, wie Fig. 1 noch einmal schematisch zeigt.

---

[1]) Griffith und MacWillie, J. J. chem. Soc. London **123**, 2767. 1923. Griffith und MacKeown, Z. physikal. Ch. **120**, 241. 1926. Kistiakowsky, Photochemical Processes, S. 170. [2]) Warburg, loc. cit. [3]) Während sich beim Zusammentreffen mit einer anderen O_3-Molekel thermisch angeregtes O_3 bei jedem Zusammenstoss umsetzt, reagiert durch Licht angeregtes O_3 nur in seltenen Fällen. Dieses, wie wir annehmen, unterschiedliche Verhalten von thermisch und photochemisch angeregtem O_3 lässt sich in verschiedener Weise erklären.

Versuche von KISTIAKOWSKY[1]).

$[O_3]$	$[O_2]$	$\frac{dp}{dt}$	Absorp. in Proz.	Molek. / Quant.	k_1	k_1'
			Versuch 7			
41	14	1·30	8·6	2·8	0·35	37
37·5	18	1·05	7·6		0·39	35
33	24·5	0·90	6·9	2·4	0·56	40
31	27·5	0·83	6·5		0·62	41
28	32	0·75	5·9		0·77	45
25·5	36	0·62	5·35	2·1	0·84	45
23·5	38·5	0·50	4·90		0·83	42
22	41	0·45	4·60		0·89	45
			Versuch 8			
37·5	10·5	0·95	7·9	2·6	0·21	32
36·0	13·0	0·83	7·6		0·24	30
34·5	15·0	0·77	7·25	2·3	0·26	31
32·0	19·0	0·67	6·7		0·33	31
28·0	25·0	0·59	5·9		0·47	35
25·0	29·5	0·50	5·25	2·0	0·55	38
23·5	32	0·40	4·9		0·60	35
22·0	34	0·35	4·6		0·55	35
19·0	38·5	0·265	4·0		0·60	35
			Versuch 9			
18·5	7·0	0·54	3·9	2·7	0·22	75
17·7	8·4	0·50	3·7		0·27	77
16·6	10·0	0·43	3·5	2·2	0·30	74
16·0	10·9	0·38	3·35		0·31	71
15·1	12·3	0·35	3·17		0·35	73
13·5	14·7	0·29	2·85		0·41	75
12·1	16·8	0·26	2·55		0·49	84
10·7	18·9	0·20	2·25	1·7	0·51	83
10·2	19·6	0·18	2·15		0·52	82

Der Ausdruck $\frac{\frac{dp}{dt}}{I_{abs}}$ ist bei kleiner O_3-Konzentration (im Gebiete AB) von der O_3-Konzentration unabhängig (Gültigkeit des EINSTEINschen Gesetzes). Bei grösserer O_3-Konzentration (im Gebiete CD) ist er dagegen der ersten Potenz der O_3-Konzentration proportional (gute Konstanz von k_1').

Die Tatsache, dass überhaupt bei sehr kleinen Drucken (Gebiet AB) das EINSTEINsche Gesetz gültig ist, kann man sich dadurch erklären,

[1]) KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **117**, 348f. 1925.

dass in diesem Druckgebiet das Eintreten der Folgereaktionen ausserordentlich selten ist, oder dadurch, dass der durch diese bedingte Mehrumsatz durch eine Hemmungsreaktion gerade kompensiert wird.

Die Annahme einer solchen Reaktion ist erforderlich, um den bei hohen Drucken von WARBURG beobachteten und von GRIFFITH und seinen Mitarbeitern und von KISTIAKOWSKY bestätigten hemmen-

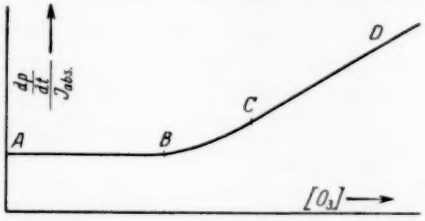

Fig. 1.

den Einfluss von Sauerstoff und von indifferenten Gasen zu deuten. Rein formal werden diese Einflüsse durch die von KISTIAKOWSKY aufgestellte Formel

$$\frac{dp}{dt} = k_1 \frac{I_{abs}\,[O_3]^{1/2}}{[O_2] + k_2\,[M]}$$

beschrieben. Die den Ozonzerfall negativ katalysierende Wirkung des Sauerstoffs rührt unserer Vorstellung nach daher, dass derselbe die nach Reaktion (10) gebildeten Sauerstoffatome unter Rückbildung von Ozon fortfängt. Diese Reaktion (13) kann nur durch Dreierstoss erfolgen, da durch die dritte, an der Reaktion teilnehmende Molekelart die Überschussenergie fortgeführt werden muss:

$$O_2 + O + M = O_3 + M^{\rightarrow} \qquad (13)$$

Die Tatsache, dass diese Reaktion durch verschiedene Molekelarten mit verschiedenem Erfolg besorgt wird, führen wir wieder auf die verschiedene Fähigkeit derselben zurück, Energie als innere Energie zu übernehmen, die mit der Zahl der Freiheitsgrade parallel geht (siehe S. 318). Die Ozonrückbildung wird also durch die indifferenten Gase in der Reihenfolge *He*, *Ar*, N_2 und CO_2 gefördert. Der Sauerstoff nimmt eine Sonderstellung ein. Er begünstigt das Zustandekommen von Reaktion (13) stärker als Kohlensäure. Wieder zeigt sich, dass die ähnliche Molekel die innere Energie am leichtesten übernimmt[1]).

[1]) Siehe S. 318, Anm. 3.

Die bei der Reaktion (13) von der indifferenten Molekel aufgenommene Energie ist bedeutend kleiner (schätzungsweise etwa halb so gross) als die bei der thermischen aufgenommene. Sie reicht daher praktisch zur Aktivierung von Ozonmolekeln nicht aus, sondern geht in kinetische über.

Die indifferenten Gase wirken also auf die thermische, bimolekulare und auf die photochemische Reaktion in entgegengesetzter Weise. Der thermische Ozonzerfall wird durch ihre Beimengung beschleunigt, der photolytische verzögert. Dieser scheinbar verschiedene Einfluss der indifferenten Gase wird auf ihr prinzipiell gleiches Verhalten zurückgeführt, nämlich auf ihre spezifische Fähigkeit, Energie als innere Energie aufzunehmen.

Bei den photochemischen Folgereaktionen überwiegt die hemmende Wirkung der Fremdgase nach (13), die beschleunigende nach (5) und (6), da, wie oben gesagt, die thermischen Folgereaktionen nur sehr selten eintreten.

Ob das von uns gewählte Bild den Reaktionsmechanismus in allen Punkten richtig wiedergibt, wird sich erst feststellen lassen, wenn die Rechnung quantitativ durchgeführt ist, wozu zur Zeit noch nicht genügend Versuchsdaten vorliegen. Wenn unsere Annahmen richtig sind, so sollte im Gegensatz zur thermischen Reaktion die Lichtreaktion niemals zu einem explosiven Ozonzerfall führen, vorausgesetzt, dass dieselbe bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher die thermische Reaktion, wie wir oben nachgewiesen haben, nicht explosiv verläuft.

Um dieses nachzuprüfen, wurde der folgende Versuch bei Zimmertemperatur angestellt. Ozonkügelchen aus dünnem Glas und aus Quarz, die, wie oben erwähnt, hergestellt waren, wurden unter Zwischenschaltung eines Wasserfilters für kurze Zeit der Einwirkung einer Quarzlampe ausgesetzt. Dass diese bei unserer Versuchsanordnung erhebliche Ozonzersetzung durch ultraviolette Strahlung auslöst, haben wir an kinetischen Versuchen, die demnächst veröffentlicht werden sollen, festgestellt. In keinem Falle trat eine Explosion durch die Lichtwirkung selbst ein. Wurde freilich die Bestrahlung durch die Quarzlampe ohne das Wasserfilter lange genug fortgesetzt, so erwärmten sich die Kügelchen und es erfolgte nach einiger Zeit Explosion durch die Erwärmung der Gefässe.

Zusammenfassung.

Hoch konzentriertes Ozon explodiert in der von uns gewählten Apparatur beim Erwärmen zwischen 90° und 100°, kann aber durch Belichtung bei Zimmertemperatur nicht zur Explosion gebracht werden. Dieser Befund und die vorliegenden kinetischen Daten geben die folgende Erklärungsmöglichkeit für den Ozonzerfall.

Die bimolekulare thermische Reaktion wird als Kettenreaktion gedeutet:

$$O_3^* + O_3 = 3\,O_2$$
$$O_2^* + O_3 = O_3^* + O_2.$$

Es wird ein Bild gegeben, durch welches die Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck und ihre Beschleunigung durch indifferente Gase beschrieben wird. Letztere beteiligen sich unserer Vorstellung nach an der Übertragung der inneren Energie der Zerfallsprodukte auf Ozonmolekeln, die sie dadurch aktivieren.

Bei der photochemischen Reaktion lassen sich bei kleinen Gesamtdrucken zwei Grenzfälle deutlich erkennen. Bei kleinen Ozonkonzentrationen gilt, wie schon bekannt, das Einsteinsche Gesetz (Quantenausbeute 2). Bei grossen Ozonkonzentrationen wird die Quantenausbeute 2 überschritten; in diesem Gebiete ist die Zerfallsgeschwindigkeit dividiert durch das Produkt aus absorbierter Energie und Ozonkonzentration konstant. Zur Deutung dieser Gesetzmässigkeit wird die Annahme gemacht, dass zur photochemischen Reaktion Kettenreaktionen nach Art der beim thermischen Zerfall angenommenen hinzutreten. Entgegen wirkt die im Dreierstoss mit indifferenten Gasen erfolgende Ozonrückbildung:

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M^{\rightarrow}$$

Der hierbei von den indifferenten Gasen übernommene Energiebetrag reicht zur Rückaktivierung von Ozonmolekeln nicht aus. Hierdurch erklärt sich, dass die indifferenten Gase, obwohl sie sich bei beiden Reaktionen in prinzipiell gleicher Weise verhalten, den thermischen Zerfall beschleunigen, den photochemischen verzögern.

Der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung, die uns durch Gewährung von Mitteln in unseren Versuchen unterstützte, sprechen wir unseren ergebensten Dank aus.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

März 1930.

Über die Kristallstruktur des Rubidiumazids.

Von

Linus Pauling.

(Eingegangen am 28. 4. 30.)

Es wird gezeigt, dass die für Rubidiumazid von GÜNTHER, PORGER und ROSBAUD vorgeschlagene Struktur nicht annehmbar ist, weil sie zu unvernünftigen Atomabständen führt, und dass die Röntgendaten durch Isomorphismus des Rubidiumazids mit Kaliumazid sich zwanglos deuten lassen.

GÜNTHER, PORGER und ROSBAUD haben kürzlich[1]) Röntgendaten über den tetragonalen Kristall Rubidiumazid RbN_3 veröffentlicht, und suchen daraus eine Atomanordnung abzuleiten. Sie geben die aus Drehdiagrammen erhaltenen kleinsten Identitätsabstände

$$I_{[100]} = 4{\cdot}497 \text{ Å} \quad \text{und} \quad I_{[001]} = 3{\cdot}707 \text{ Å}$$

an. Die entsprechende Elementareinheit enthielt $1\,RbN_3$. Das Fehlen systematischer Auslöschungen bei ihren Aufnahmen deutet auf die Raumgruppe D^1_{4h}. Eine der zwei durch diese Raumgruppe gegebenen Atomanordnungen wird durch die Betrachtung der Atomradien ausgeschlossen. Die andere, von diesen Autoren als richtig angegebene Anordnung ist die folgende:

Rb in $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, N in $0\,0\,0$, $2N$ in $0\,0\,u$, $0\,0\,\bar{u}$, mit $u = 0{\cdot}30$.

Diese Struktur kann man aber nicht als richtig annehmen, weil sie mit den bekannten Atomradien nicht vereinbar ist. Das Azidion N_3^- besteht aus drei durch gemeinsame Elektronenpaare zusammengehaltenen Stickstoffatomen (homöopolare Bindung), mit einem $N-N$-Abstand von etwa 1·16 Å. Aber ein Stickstoffatom in diesem Komplex hat eine ausgedehnte Elektronenverteilung (entsprechend z. B. einer Formel wie $\cdot\ddot{N}:\ddot{N}:\ddot{N}\cdot$), und würde sich gegen andere Ionen ungefähr wie ein Sauerstoffion verhalten. Man würde also erwarten, dass der effektive Radius jedes Stickstoffatoms des Azidions ungefähr so gross wie der einwertige Radius[2]) des Sauerstoffs, nämlich etwa 1·76 Å sein würde. Aber die vorgeschlagene Struktur bringt zwei zu verschiedenen Azidionen gehörende Stickstoffatome auf einen Abstand von 1·45 Å voneinander statt etwa 3·5 Å, wie man erwarten muss, so dass diese Struktur auch nicht annehmbar ist.

[1]) P. GÜNTHER, J. PORGER und P. ROSBAUD, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 459. 1930.
[2]) LINUS PAULING, J. Am. chem. Soc. **49**, 765. 1927.

Im Jahre 1925 bemerkten Dr. S. B. HENDRICKS und ich[1]), dass die kristallographischen Daten (Ähnlichkeit in Punktgruppensymmetrie und Achsenverhältnis) auf den Isomorphismus von RbN_3 und TlN_3 mit KN_3 hindeuten, dessen Struktur wir durch eine sorgfältige Untersuchung mittels Schwenk- und LAUE-Aufnahmen bestimmt haben. Wir fanden eine tetragonale Elementareinheit, $4KN_3$ enthaltend, mit $a = 6{\cdot}094$ Å, $c = 7{\cdot}056$ Å, Raumgruppe D_{4h}^{18}. Die gefundene Atomanordnung ist die folgende:

$4K$ in $00\frac{1}{4}$, $00\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}$;
$4N_{\mathrm{I}}$ in $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;
$8N_{\mathrm{II}}$ in $u\frac{1}{2}+u\,0$, $\frac{1}{2}-u\,u\,0$, $\bar{u}\frac{1}{2}-u\,0$, $\frac{1}{2}+u\,\bar{u}\,0$,
$\frac{1}{2}+u\,u\frac{1}{2}$, $u\frac{1}{2}-u\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}-u\,\bar{u}\frac{1}{2}$, $\bar{u}\frac{1}{2}+u\frac{1}{2}$, mit $u = 0{\cdot}135 \pm 0{\cdot}010$.

Mittels der Struktur von KN_3 und Werten der Ionenradien kann man mit ziemlicher Genauigkeit die Dimensionen der Elementareinheit des Rubidiumazids voraussagen. In KN_3 ist jedes Kaliumion mit 8 Stickstoffatomen in Berührung im Abstand von 2·95 Å. Mit dem K^+-Radius gleich[2]) 1·33 Å findet man für das Stickstoffatom im Azidion den Radius 1·62 Å. Dieser Wert wird durch den kleinsten Abstand 3·35 Å zwischen zwei demselben Azidion nicht gemeinsamen Stickstoffatomen bestätigt. Der Kristallradius des Rb^+ ist gleich[2]) 1·48 Å, so dass wir einen $Rb-N$-Abstand von 3·10 Å erwarten. Wenn wir die KN_3-Elementareinheit durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{3{\cdot}10}{2{\cdot}95}$ vergrössern, erhalten wir für RbN_3 die vorausgesagten Werte

$$a = 6{\cdot}40 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}41 \text{ Å}.$$

Diese Werte sind aber ein wenig zu gross, da es wahrscheinlich ist, dass das Azidion seine Dimensionen beibehält, und bei Übergang von KN_3 zu RbN_3 nicht vergrössert wird.

Wenn wir nun den GÜNTHER-PORGER-ROSBAUDschen Wert von c verdoppeln und den von a mit $\sqrt{2}$ multiplizieren (entsprechend einer Rotation der Elementareinheit von 45° um c), bekommen wir

$$a = 6{\cdot}36 \text{ Å}, \quad c = 7{\cdot}41 \text{ Å},$$

in vortrefflicher Übereinstimmung mit den vorausgesagten Werten. Die kleine Abnahme für a zeigt den erwarteten Effekt der starren N_3^--Gruppe. Diese Übereinstimmung macht es nun höchstwahrschein-

[1]) S. B. HENDRICKS und LINUS PAULING, J. Am. chem. Soc. **47**, 2904. 1925.
[2]) L. PAULING, loc. cit.

lich, dass RbN_3 die KN_3-Struktur besitzt, mit einem Parameterwert von $u =$ etwa 0·129.

Diese Struktur nähert sich einer anderen mit einer kleineren Elementareinheit. Es wurde nämlich von HENDRICKS und PAULING bemerkt, dass man die KN_3-Struktur als eine $CsCl$-Anordnung von K^+- und N_3^--Ionen betrachten kann, wobei aber die Abweichung des Azidions von Kugelsymmetrie eine grössere Einheit verlangt. Nun hat Rubidium einen F-Wert von ungefähr 20 (für $\frac{d}{n} = 1{\cdot}00$ Å z. B.) und Stickstoff einen F-Wert von 2. Die mit der kleineren Einheit zu vereinbarenden Reflexionen würden also eine etwa hundertmal so grosse Intensität haben als die übrigen Reflexionen, so dass man die schwächeren Reflexionen leicht übersehen könnte. Man kann bestimmt erwarten, dass eine sorgfältige Besichtigung der GÜNTHER-PORGER-ROSBAUDschen Drehaufnahmen ganz schwache Schichtlinien zwischen den schon beobachteten offenbaren würde, die eine Verdoppelung der Werte von $I_{[100]}$ und $I_{[001]}$ verlangen würden.

Pasadena (California), California Institute of Technology.
27. März 1930.

Zu vorstehender Erwiderung von L. Pauling.

Von

P. Günther und P. Rosbaud.

(Eingegangen am 12. 5. 30.)

Eine aus Anlass der vorstehenden Notiz neu hergestellte Drehkristallaufnahme von Rubidiumazid um die a-Achse ergab bei sehr langer Belichtungszeit tatsächlich Andeutungen von Zwischenschichtlinien. Inwieweit die von Herrn PAULING berechneten Identitätsperioden mit den bei extrem langer Belichtung erhaltenen übereinstimmen, sowie in welcher Art unsere Schlussfolgerungen dadurch abzuändern sind, wird nach genauer Durchrechnung der neuen Diagramme in dieser Zeitschrift publiziert werden.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von H. L. Donle und G. Volkert „Dipolmomente und Ultraviolettabsorption organischer Moleküle" Z. physikal. Ch. (B) 8, Heft 1/2. 1930 sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

Auf S. 65, Tabelle 5, muss P_{01} an Stelle von $P_{01} - R_{1\infty}$ stehen.

Auf S. 66, Anm. 1 heisst es richtig: ... „das man als Differenz der Bindungsmomente von *CO* und *CS* verstehen kann."

Auf S. 67 muss es heissen λ_{max} bzw. $\Delta\lambda$ anstatt V_{max} bzw. ΔV.

Auf S. 68, letzte Zeile, anstatt ($\log k_{max} = 4{\cdot}4$ bzw. $4{\cdot}6$) richtig: ($\log k_{max} = 4{\cdot}40$ bis $4{\cdot}46$).

Auf S. 69, Fig. 6, richtig: Dianisylmethan anstatt Dianisylmethon.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.